F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

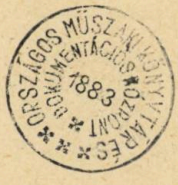
1

ANUL VIII
1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE




1

ANUL VIII

1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

*COMITETUL DE REDACȚIE*

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VIII, nr. 1 1963

## SUMAR

Pag.

*METALURGIE FIZICĂ*

JAN RACZKA, Viteza de grafitizare a fontei albe în domeniul temperaturilor critice (670—750°C) . . . . . 7

D. CISMARU şi G. D. CISMARU, Efectul cîmpului magnetic asupra vitezei de oxidare a fierului . . . . . 23

*METALURGIA METALELOR NEFEROASE*

S. RADU şi I. NIEDERKORN, Contribuţii la obţinerea aluminiului de înaltă puritate . . . . . 31

*METALURGIA PULBERILOR*

I. OPRESCU, Studiul proprietăţilor materialelor metaloceramice din sistemul Al—$Al_2O_3$, elaborate din pulberi atomizate oxidate artificial . . . . . 45

*PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE*

M. GURAN, Studiul unui traductor spectro-fotometric pentru reglarea automată a consumului de xantat în instalaţiile de flotaţie . . . . . 65

D. IONESCU, A. PĂUN şi EL. DOBRESCU, Posibilităţi de îmbunătăţire a procesului de semicarbonizare în strat fluidizat pentru necesităţile cocsului metalurgic . . . . . 75

*INFORMAŢII* . . . . . 91

*RECENZII* . . . . . 93

*PUBLICAŢII PRIMITE PRIN SCHIMB DIN STRĂINĂTATE* . 101

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

# ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VIII, nº 1 1963

## SOMMAIRE

Page

*MÉTALLURGIE PHYSIQUE*

JAN RACZKA, Vitesse de graphitisation de la fonte blanche dans le domaine des températures critiques (670—750°C) . . . . . 7

D. CISMARU et G. D. CISMARU, Effet du champ magnétique sur la vitesse d'oxydation du fer . . . . . 23

*MÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX*

S. RADU et I. NIEDERKORN, Contributions à l'obtention de l'aluminium de haute pureté . . . . . 31

*MÉTALLURGIE DES POUDRES*

I. OPRESCU, Etude des propriétés des matériaux métallo-céramiques du système Al—$Al_2O_3$, élaborés avec des poudres atomisées, oxydées artificiellement . . . . . 45

*PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES*

M. GURAN, Etude d'un traducteur spectro-photométrique destiné au réglage automatique de la consommation de xanthate des installations de flottation . . . . . 65

D. IONESCU, A. PĂUN et EL. DOBRESCU, Possibilités d'amélioration du processus de semi-carbonisation en couche fluidisée . . . . . 75

*INFORMATIONS* . . . . . 91

*COMPTES RENDUS* . . . . . 93

*PUBLICATIONS REÇUES DE L'ÉTRANGER* . . . . . 101

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

# ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VIII, № 1 1963

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ*

ЯН РАЧКА, Скорость графитизации белого чугуна в области критических температур (670—750°С) . . . . . 7
Д. ЧИСМАРУ и Г. Д. ЧИСМАРУ, Эффект магнитного поля на скорость окисления железа . . . . . 23

*МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ*

С. РАДУ и И. НИДЕРКОРН, К вопросу о получении алюминия высокой чистоты . . . . . 31

*ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ*

Ю. ОПРЕСКУ, Изучение свойств металлокерамических материалов системы Al — $Al_2O_3$, изготовленных из искусственно окисленных высокодисперсных порошков . . . . . 45

*ОБРАБОТКА РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

М. ГУРАН, Изучение спектрофотометрического датчика для автоматического регулирования расхода ксантогената во флотационных условиях . . . . . 65
Д. ИОНЕСКУ, А. ПЭУН и Е. ДОБРЕСКУ, О возможности дальнейшего улучшения процесса полукарбонизации в кипящем слое . . . . . 75

*ИНФОРМАЦИИ* . . . . . 91

*РЕЦЕНЗИИ* . . . . . 93

*ПУБЛИКАЦИИ ДРУГИХ СТРАН, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ОБМЕНА* . . . . . 101

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

# VITEZA DE GRAFITIZARE A FONTEI ALBE ÎN DOMENIUL TEMPERATURILOR CRITICE (670 — 750°C)

DE

JAN RACZKA*)

Apreciind însemnătatea teoriei pentru procesele de producție în cadrul tehnicii moderne, literatura tehnică contemporană consacră mult loc problemelor legate de procesul de grafitizare a fontei, care are o importanță principală la fabricarea fontei maleabile. Cunoașterea acestui proces precum și a influenței exercitate de diferiți factori asupra desfășurării lui, ușurează conducerea procesului, ceea ce la rîndul său dă posibilitatea reducerii la minimum a duratei de recoacere și obținere a unui material de calitate superioară.

În timp ce în lucrările cu privire la procesul de grafitizare se dă o mare atenție primei perioade de recoacere, pentru perioada a doua de recoacere lipsesc cercetările corespunzătoare și de aceea se aplică uneori cicluri necorespunzătoare de recoacere care nu asigură grafitizarea completă a fontei sau prelungesc inutil acest proces.

În consecință, cunoașterea vitezei de grafitizare a fontei maleabile în domeniul temperaturilor critice permite să se determine durata minimă a recoacerii în acest interval de temperaturi.

Această problemă este deosebit de importantă pentru cuptoarele moderne noi instalate, în care temperatura cerută a materialului turnat, se poate regla și menține din ce în ce mai precis.

Cunoașterea intervalului optim al temperaturilor critice precum și a vitezei de grafitizare în limitele acestor temperaturi, prezintă o deosebită importanță pentru recoacerea fontei maleabile în condițiile cînd primul stadiu de recoacere se desfășoară în domeniul temperaturilor înalte, iar al doilea, în domeniul temperaturilor joase. De aceea, pentru utili-

*) Șeful secției de fonte a Institutului de turnătorie din Cracovia.

zarea justă a ambelor cuptoare, durata menținerii pieselor turnate în fiecare cuptor, trebuie să fie aceeași, ceea ce necesită cunoașterea foarte precisă a vitezei de desfășurare a procesului de grafitizare în diferite perioade de recoacere spre a asigura în același timp obținerea materialului turnat bine recopt.

Înainte de a examina perioada a doua de grafitizare trebuie să mai menționăm așa-numitul stadiu intermediar de grafitizare (între cele două perioade) care are loc în timpul răcirii fontei, după terminarea primei

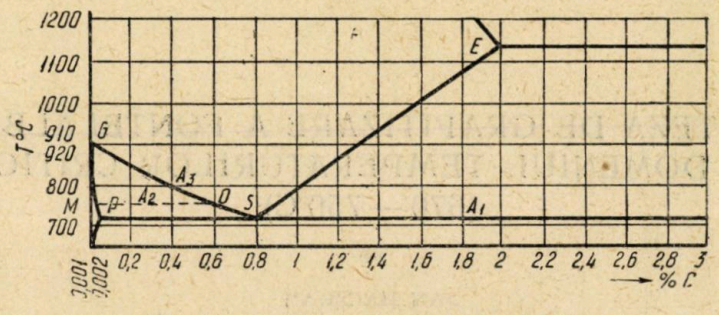



Fig. 1. — Secțiunea sistemului Fe-$Fe_3C$/C.

faze de grafitizare, din domeniul temperaturilor maxime pînă în domeniul temperaturilor critice. În urma modificării solubilității carbonului în soluție solidă $\gamma$, excesul de carbon separîndu-se din austenită, cristalizează pe carbonul de recoacere deja separat în urma grafitizării din prima perioadă.

După scăderea temperaturii pînă în domeniul temperaturilor critice și înainte de începerea stadiului al doilea de grafitizare, fonta se află în stare de echilibru austenită-grafit în conformitate cu sistemul Fe-$Fe_3C$/C (fig. 1).

Din condițiile termodinamice rezultă că transformarea de fază poate fi provocată prin aceea că faza nouă, respectiv amestecul de faze noi, are energia liberă mai mică.

De aceea, la temperatura critică, delimitată de curbele sistemului de echilibru Fe–$Fe_3$ C/C, transformarea austenitei în ferită și cementită nu se poate produce, deoarece diferența dintre energia liberă a austenitei și perlitei la această temperatură este egală cu zero. Pentru ca transformarea să poată începe, este necesar să se creeze condiții în care energia liberă a austenitei să fie mai mare decît energia liberă a perlitei. Aceasta se obține prin scăderea temperaturii sub cea de echilibru, ceea ce face ca austenita să devină termodinamic mai puțin stabilă decît perlita și se produce descompunerea ei.

Reacția acestei transformări poate fi prezentată astfel:

$$Fe\ \gamma/C/ \rightleftarrows Fe\alpha + Fe_3C \qquad (1)$$

În caz de răcire foarte lentă de la temperatura de echilibru simultan cu transformarea austenitei se poate produce grafitizarea, directă a cementitei eutectoide care apare în urma descompunerii austenitei. Grafitul

care se separă în urma acestui proces va cristaliza pe separările existente ale carbonului de recoacere în conformitate cu următoarea schemă:

austenită + grafit → austenită + grafit + ferită → ferită + grafit.

În practică însă, numai o parte neînsemnată din carbonul austenitei se separă direct în grafit, iar restul austenitei suferă o transformare perlitică. La temperaturi subcritice grafitizarea cementitei eutectoide se desfăşoară prin soluţia solidă Feα. Mecanismul acestui proces este atunci acelaşi cu cel de grafitizare a cementitei libere, cu deosebirea că faza dizolvantă este ferita, iar germenii de grafitizare sînt separările deja existente ale carbonului de recoacere.

Schema de desfăşurare a acestui fel de proces de grafitizare se prezintă după cum urmează:

austenită + grafit → austenită + grafit + ferită → ferită + cementită

eutectoidă + grafit → ferită + grafit.

Schema acestui proces concordă în linii generale atît cu teoria lui H. A. Schwartz [1], R. Schneidewind [2] cît şi cu teoria lui V. F. Zubarev, K. P. Bunin şi alţii [3], [4], [5].

De asemenea, şi A. F. Landa (citat în [5]) admite mecanismul mai sus indicat al stadiului al doilea de grafitizare, cu deosebirea că el atribuie un rol important în acest proces separărilor carbonului de recoacere care exercită o influenţă pozitivă asupra procesului de dizolvare a cementitei şi asupra difuziunii carbonului prin soluţia solidă.

Din practică se ştie că componenţii principali ai fontei maleabile, care exercită o influenţă specifică asupra vitezei de grafitizare, sînt carbonul şi siliciul. Manganul este introdus în fontă în special pentru a neutraliza influenţa negativă a sulfului. Fosforul şi alte adaosuri apar de obicei în cantităţi foarte mici şi practic nu influenţează desfăşurarea grafitizării.

În consecinţă, pentru determinarea vitezei de grafitizare în a doua perioadă de recoacere trebuie să se ia în consideraţie atît influenţa carbonului cît şi a siliciului.

V. F. Zubarev [4] consideră că creşterea conţinutului de carbon în fontă albă, deşi măreşte conţinutul procentual al cementitei, accelerează procesul de grafitizare. Aceasta s-ar datora creşterii tensiunii la limita dintre cele două faze: cementită-austenită sau cementită-ferită, adică în locul unde apar (în primul stadiu de grafitizare), sau unde există germenii de grafitizare (al doilea stadiu de grafitizare).

În consecinţă, ar fi de aşteptat ca în prima perioadă de recoacere numărul germenilor de grafitizare să crească, ceea ce ar accelera grafitizarea fontei nu numai la temperaturi maxime, dar şi în intervalul temperaturilor critice.

N. G. Ghirşovici [6] arată că, creşterea conţinutului de carbon în fontă albă, provoacă pe de o aparte, creşterea numărului de germeni de grafitizare, iar pe de altă parte creşterea cantităţii de cementită liberă. Aceşti doi factori se neutralizează şi practic carbonul nu ar trebui să exercite nici o influenţă asupra procesului de grafitizare.

Din lucrările efectuate de autor [7] rezultă că factorul care reglează viteza de grafitizare este raportul just între carbon și siliciu. Dacă conținutul de carbon scade ($\sim$ 2,4%C) și conținutul de siliciu crește corespunzător (pînă la 1,4% Si) în funcție de grosimea pereților piesei turnate, crește și viteza de grafitizare a fontei maleabile. În schimb, fonta albă topită în cubilou care se caracterizează printr-un conținut mare de carbon (uneori peste 3,0%C), grafitizează foarte încet. De aceea, în procesul de grafitizare, siliciul joacă un rol important. El mărește numărul germenilor de grafitizare precum și viteza de difuzie a carbonului în austenită și în ferită și implicit accelerează procesul de grafitizare [7], [8].

O dată cu creșterea conținutului de siliciu în fonta maleabilă, punctul eutectoid se deplasează la stînga și în sus și în consecință domeniul celui de-al doilea stadiu de grafitizare se deplasează spre temperaturi mai ridicate, ceea ce reduce în mare măsură timpul de descompunere a cementitei eutectoide [7], [8].

Există o serie de cercetări matematice care dau posibilitatea de a determina viteza de grafitizare a fontei albe în stare solidă în domeniul temperaturilor maxime [1], [9]. Aceste lucrări, care se referă la cercetarea procesului de grafitizare, tratează stadiul al doilea de grafitizare în mod superficial pe baza unor anumite premise, fără cercetări sistematice.

Singura lucrare cu privire la desfășurarea grafitizării în domeniul temperaturilor critice este cea care cuprinde cercetările lui H. A. Schwartz [10]. Această lucrare avea ca scop să determine influența exercitată de viteza de răcire în domeniul temperaturilor de 825—690°C asupra vitezei de transformare a austenitei în cementită eutectoidă și în ferită. În această lucrare au fost folosite cinci viteze diferite de răcire și anume 105, 51, 29, 10 și 2°C/oră.

În aceste condiții de cercetare nu s-a constatat la ce temperatură începe grafitizarea și la ce temperatură practic ea se termină. Aprecierea vitezei de grafitizare s-a făcut prin determinarea carbonului legat, în consecință rezultatele conțineau o eroare destul de mare, deoarece în stadiul al doilea de recoacere fonta poate suferi o grafitizare de cel mult 0,8%C, pe cînd precizia la determinarea chimică este de $\pm$ 0,07%C.

Pe baza rezultatelor obținute, H. A. Schwartz stabilește pentru viteza de grafitizare în domeniul temperaturilor critice următoarea formulă:

$$\frac{dC}{dt} = -a.C, \tag{2}$$

în care

$a$—coeficientul de proporționalitate care caracterizează viteza de grafitizare a fontei,

$C$ — concentrația carbonului legat.

Viteza de grafitizare în domeniul temperaturilor critice a fost determinată pe baza măsurării suprafeței cementitei eutectoide într-o unitate de volum. Această metodă a dat posibilitatea să se constate că grafitizarea cementitei eutectoide se desfășoară în general în două perioade.

După cum rezultă din observările metalografice, chiar după trei ore de menținere a probelor în domeniul perlitei lamelare (fig. 2), imediat sub temperatura critică, are loc coagularea aproape totală a cementitei eutectoide (fig. 3), însoțită de scăderea însemnată a mărimii suprafeței ei. Se poate deci presupune, că simultan cu coagularea cementitei eutectoide are loc grafitizarea ei, care se desfășoară cel mai intens în apropierea separărilor carbonului de recoacere, căci cu cît aceste separări se aflau mai aproape, cu atît mai puține globule de cementită au fost observate. Aceasta arată, de asemenea, că grafitizarea în acest domeniu al temperaturilor se desfășoară pe calea difuziei carbonului prin soluția solidă (Fe $\alpha$).

Suprafața cementitei eutectoide în lamele ($f_c$) a fost calculată din formula [12]

$$f_c = 2 \cdot \frac{1}{a+b} \text{ mm}^2/\text{mm}^3, \tag{3}$$

în care

$a$ — grosimea lamelelor de cementită,

$b$ — grosimea lamelelor de ferită.

În schimb, suprafața cementitei în globule a fost calculată din formula

$$f_c = 1{,}52 \sqrt{n}\, \text{mm}^2/\text{mm}^3, \tag{4}$$

în care

$n$ — numărul globulelor de cementită care revine pe unitatea de suprafață a probei metalografice șlefuite.

Rezultatele măsurătorilor suprafeței cementitei eutectoide care a suferit modificări pe măsură ce a fost ținută la temperatura dată de recoacere, au permis stabilirea unei formule simple care dă posibilitatea de a determina — în orice perioadă de timp — cantitatea de cementită eutectoidă nedescompusă

$$\log f_c = a_i\, t + b_i. \tag{5}$$

În ecuația (5) se notează cu

$a_i$ și $b_i$ — coeficienții care depind de recoacere și de compoziția chimică a fontei,

$f_c$ — suprafața cementitei eutectoide, exprimată ca cifra adimensională, în conformitate cu formula

$$f_c = \frac{f}{f_0}, \tag{6}$$

în care

$f_0$ — suprafața cementitei eutectoide în momentul începutului de grafitizare,

$f_c$ — suprafața cementitei eutectoide după un anumit timp de grafitizare la temperatura dată.

Exactitatea formulei (5) a fost verificată cu ajutorul calculelor statistice care dau posibilitatea de a prezenta procesul modificărilor intervenite în mărimea suprafeței cementitei eutectoide pentru fonta cu 2,87%C și 1,37%Si, obținută prin carburarea și alierea cu siliciu a fierului Armco.

Rezultatele calculelor mărimilor statistice caracteristice, făcute pentru temperatura de 750, 730, 710, 690 și 670°C ținînd seama de coeficienții $a_i$ și $b_i$, au fost prezentate în tabela 1.

*Tabela 1*

**Coeficienții $a_i$, $b_i$, și $a_j$, $b_j$ care permit calcularea vitezei de descompunere a cementitei eutectoide cu ajutorul formulei (6)**

| Temperatura de recoacere °C | Covarianta $\log f_c \cdot t$ | Coeficient de corelație, $r$ | Coeficienți | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $a_i$ | $b_i$ | $a_j$ | $b_j$ |
| 750 | −2,7939 | −0,970 | −0,0591 | −0,1559 | −17,095 | −2,7789 |
| 730 | −1,9927 | −0,949 | −0,0423 | −0,57997 | −21,2748 | −2,7776 |
| 710 | −3,3250 | −0,937 | −0,0369 | −0,1865 | −23,7505 | −2,5658 |
| 690 | −4,4490 | −0,983 | −0,03037 | −0,1974 | −31,776 | −5,5903 |
| 670 | −5,7825 | −0,960 | −0,0286 | −0,1984 | −32,150 | −4,6154 |

În tabela 1 au fost indicați, de asemenea, coeficienții calculați $a_j$ și $b_j$, care dau posibilitatea de a stabili a doua ecuație

$$t = a_j \log f_c + b_j. \qquad (7)$$

Această ecuație permite verificarea exactității calculului din formula (5).

Prin urmare, în conformitate cu formula (5), exprimînd suprafața cementitei sub formă de logaritm, modificările ei în funcție de durata recoacerii, pot fi prezentate sub forma unei linii drepte (fig. 4).

Deoarece suprafața cementitei eutectoide a fost exprimată în cifre adimensionale, adică în momentul începutului recoacerii mărimea ei a fost adoptată ca egală cu 1,0 înmulțind cu 100 rezultatele obținute cu ajutorul coeficienților $a_i$ și $b_i$, indicați în tabela 1, se obține mărimea acestei suprafețe în procente.

După cum s-a menționat anterior, numărul separărilor carbonului de recoacere depinde în special de conținutul carbonului și siliciului. Cercetările făcute cu aliaje tehnic pure (tabela 2) au arătat că dacă conținutul de carbon în fontă rămîne constant, iar conținutul de siliciu crește, se mărește numărul separărilor de carbon de recoacere în timp ce suprafața lor scade (fig. 5).

*Tabela 2*

**Compoziția chimică a probelor de fontă folosite la cercetări**

| Nr. fontei | Mod de topire | Compoziția chimică, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr |
| $C_2$ | cuptor de inducție (aliaj tehnic pur) | 2,37 | 0,90 | 0,11 | 0,04 | 0,024 | 0,03 |
| $C_3$ | cuptor de inducție (aliaj tehnic pur) | 2,37 | 1,19 | 0,11 | 0,04 | 0,024 | 0,04 |
| $D_2$ | cuptor de inducție (aliaj tehnic pur) | 2,39 | 1,37 | 0,11 | 0,03 | 0,024 | 0,04 |
| $D_3$ | cuptor de inducție (aliaj tehnic pur) | 2,59 | 1,37 | 0,11 | 0,04 | 0,024 | 0,03 |
| $D_5$ | cuptor de inducție (aliaj tehnic pur) | 2,87 | 1,37 | 0,11 | 0,03 | 0,024 | 0,03 |
| $E_1$ | cubilou | 2,67 | 1,40 | 0,75 | 0,09 | 0,202 | 0,04 |
| $F_1$ | duplex : cubilou-cuptor electric | 2,54 | 1,44 | 0,56 | 0,068 | 0,154 | 0,00 |
| $G_1$ | cuptor Martin | 2,64 | 1,06 | 0,54 | 0,12 | 0,125 | 0,05 |

Fig. 2. — Structura probei de fontă după 28 ore de recoacere la temperatura de 950°C; atac nital. × 500.

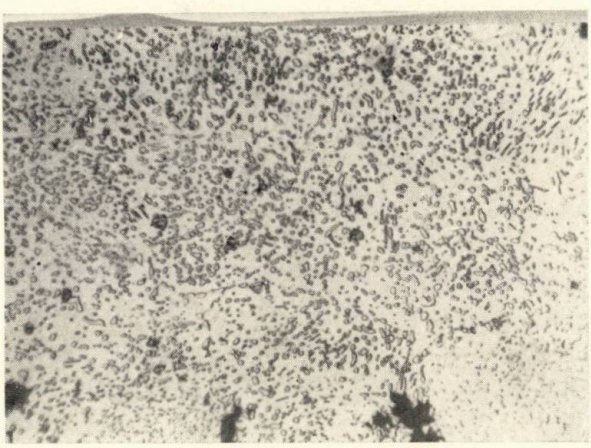


Fig. 3. — Structura probei de fontă după 3 ore de recoacere la temperatura de 750°C; proba a fost în prealabil recoaptă la temperatura de 950°C timp de 28 ore; atac nital, × 500.

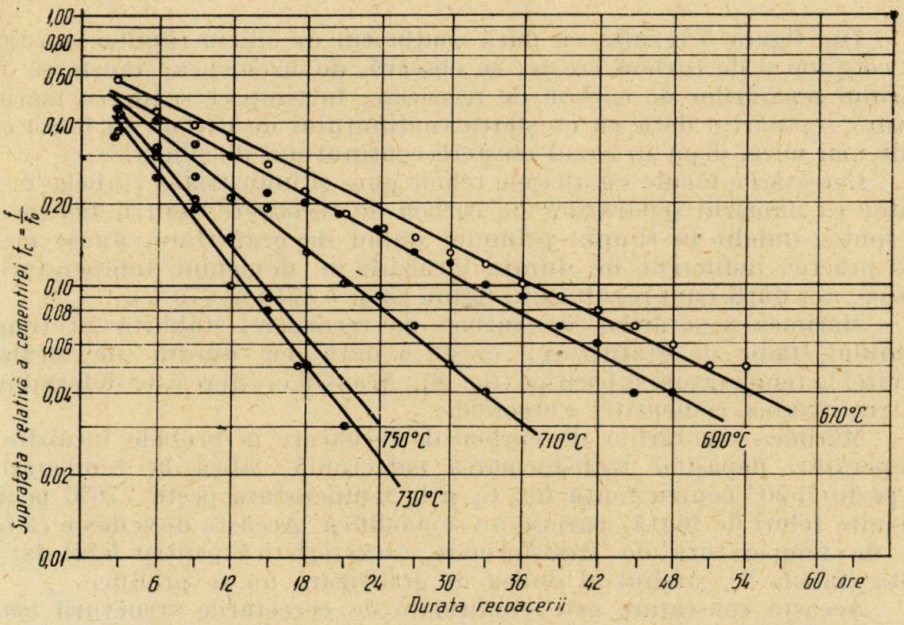



Fig. 4. — Influența duratei de recoacere a probelor din fontă nr. $D_5$ (tabela 2) în domeniul temperaturilor de 750—670°C asupra modificării suprafeței cementitei eutectoide.

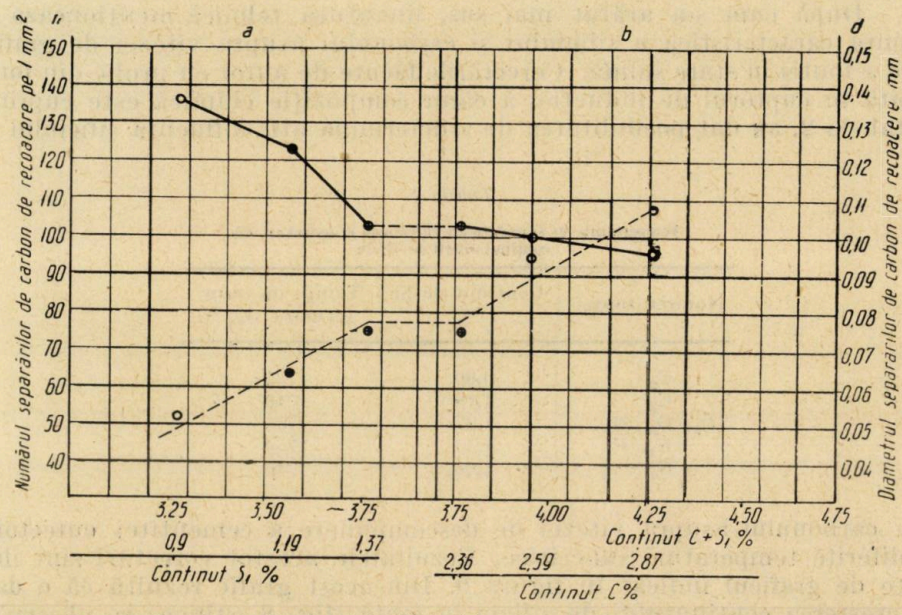



Fig. 5. — Influența conținutului de siliciu (*a*) și de carbon (*b*) în fontă asupra numărului și mărimii separărilor de carbon de recoacere care s-au format în timpul primului stadiu de recoacere la temperatura de 950°C.

Din figura 5 rezultă că dacă conținutul de siliciu rămîne constant, iar conținutul de carbon crește, se observă, de asemenea, creșterea numărului separărilor de carbon de recoacere, în timp ce scăderea mărimii acestor separări o dată cu creșterea conținutului de carbon în fontă este mult mai mică, decît în cazul creșterii conținutului de siliciu.

Cercetările făcute cu aliajele tehnic pure și industriale (tabela 2) au arătat că numărul separărilor de carbon de recoacere pentru fiecare tip de fontă, stabilit în timpul primului stadiu de grafitizare, nu se modifică practic, indiferent de durata încălzirii în domeniul temperaturilor critice, așa după cum rezultă din figura 6*a* și *b* (770 și 670°C).

Mărimea separărilor de carbon de recoacere, stabilită în timpul primului stadiu de grafitizare, crește o dată cu durata de încălzire a fontei la temperaturi subcritice (fig. 8). Această creștere este determinată de grafitizarea cementitei eutectoide.

Mărimea separărilor de carbon de recoacere în probele încălzite la temperaturi depășind transformarea eutectoidă, adică la temperatura de peste 750°C pentru fonta nr. $C_2$ și la temperatura peste 770°C pentru celelalte feluri de fontă, parctic nu se modifică. Aceasta dovedește că mai sus de temperatura de transformare, caracteristică pentru felul dat de fontă (tabela 3), stadiul al doilea de grafitizare nu se produce.

Această constatare este confirmată de cercetările structurii masei de bază a fontei care au arătat că chiar după o perioadă foarte lungă de recoacere la aceste temperaturi, structura perlitică a masei de bază rămîne nemodificată.

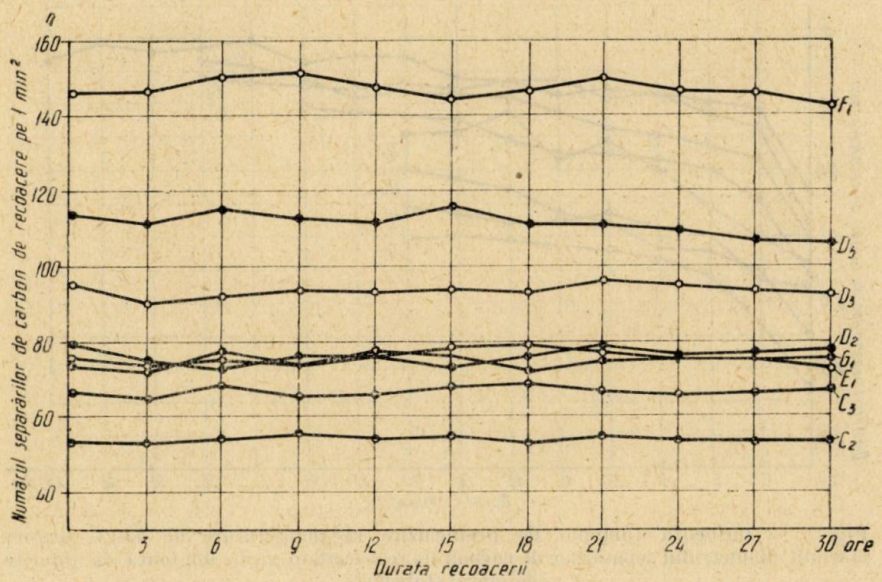
După cum s-a arătat mai sus, literatura tehnică menționează influența caracteristică a siliciului și carbonului asupra vitezei de grafitizare a fontei în stare solidă. Cercetările făcute de autor cu probe din fontă topită în cuptorul de inducție, a căror compoziție chimică este cuprinsă în tabela 2, au dat posibilitatea de a determina atît influența siliciului cît

*Tabela 3*

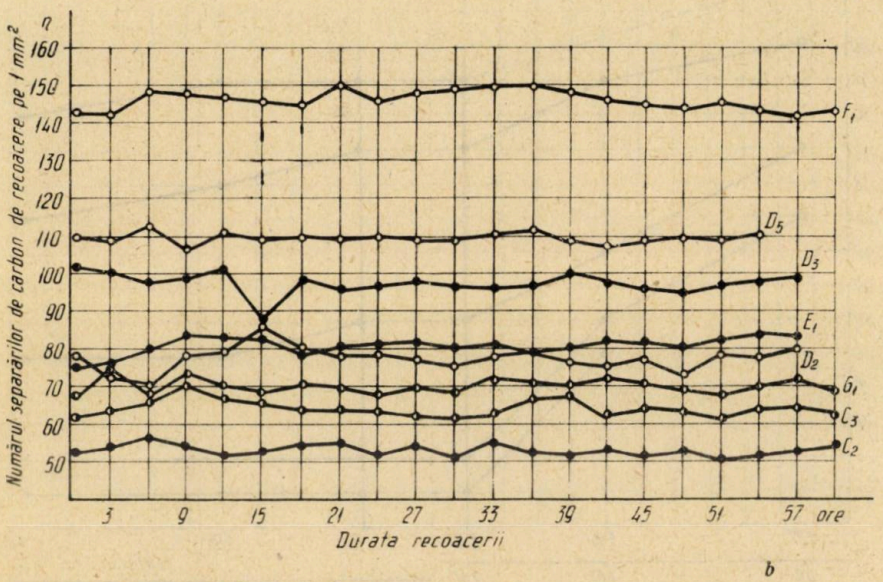
**Temperatura de transformare eutectoidă a fontei cu un conținut diferit de siliciu**

| Notarea fontei | Conținut de Si % | Temp. de transformare $A_{c_1}$ °C |
|---|---|---|
| $C_2$ | 0,90 | 732 |
| $C_3$ | 1,19 | 746 |
| $D_2$, $D_3$, $D_5$ | 1,37 | 755 |
| $E_1$, $F_1$ | 1,44 | 754 |
| $G_1$ | 1,06 | 745 |

și a carbonului asupra vitezei de descompunere a cementitei eutectoide la diferite temperaturi subcritice. Rezultatele acestor cercetări sînt ilustrate de graficul indicat în figura 9. Din acest grafic rezultă că o dată cu creșterea conținutului de siliciu în fontă (fig. 8, stînga) se observă o creștere a vitezei de grafitizare care determină scurtarea însemnată a duratei de recoacere la toate temperaturile subcritice cercetate.




a




b

Fig. 6. — Influența duratei de încălzire, la temperatura de 670°C asupra numărului de separări de carbon de recoacere pe 1 mm² în probe din fontă de diferite categorii (tabela 2); *a* — încălzire la 770°C; *b* — încălzire la 670°C.

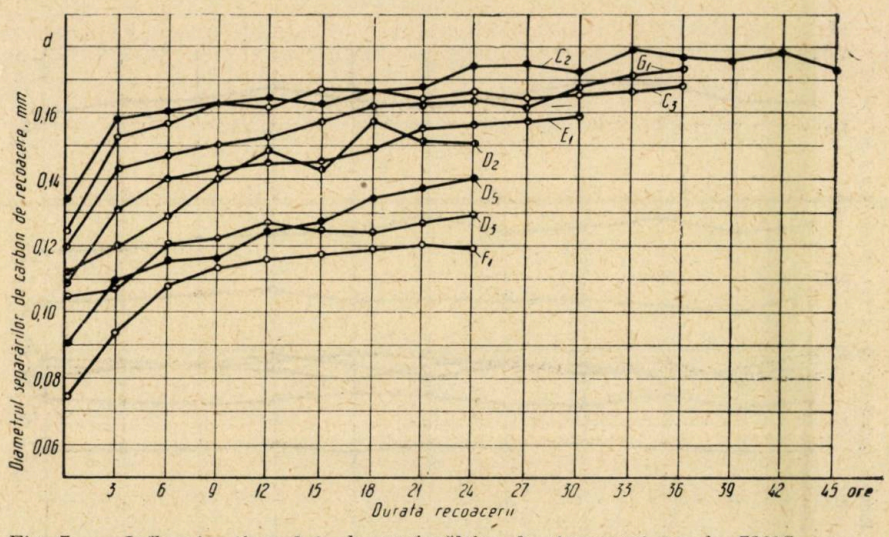



Fig. 7. — Influența timpului de preîncălzire la temperatura de 730°C asupra mărimii diametrului separărilor de carbon de recoacere în probe din fontă de diferite categorii (tabela 2).

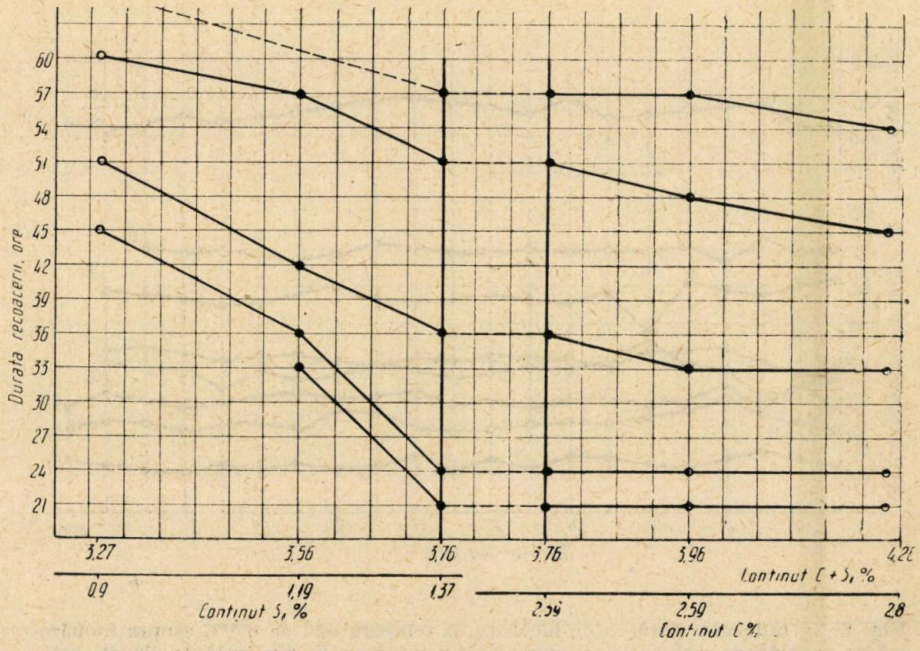
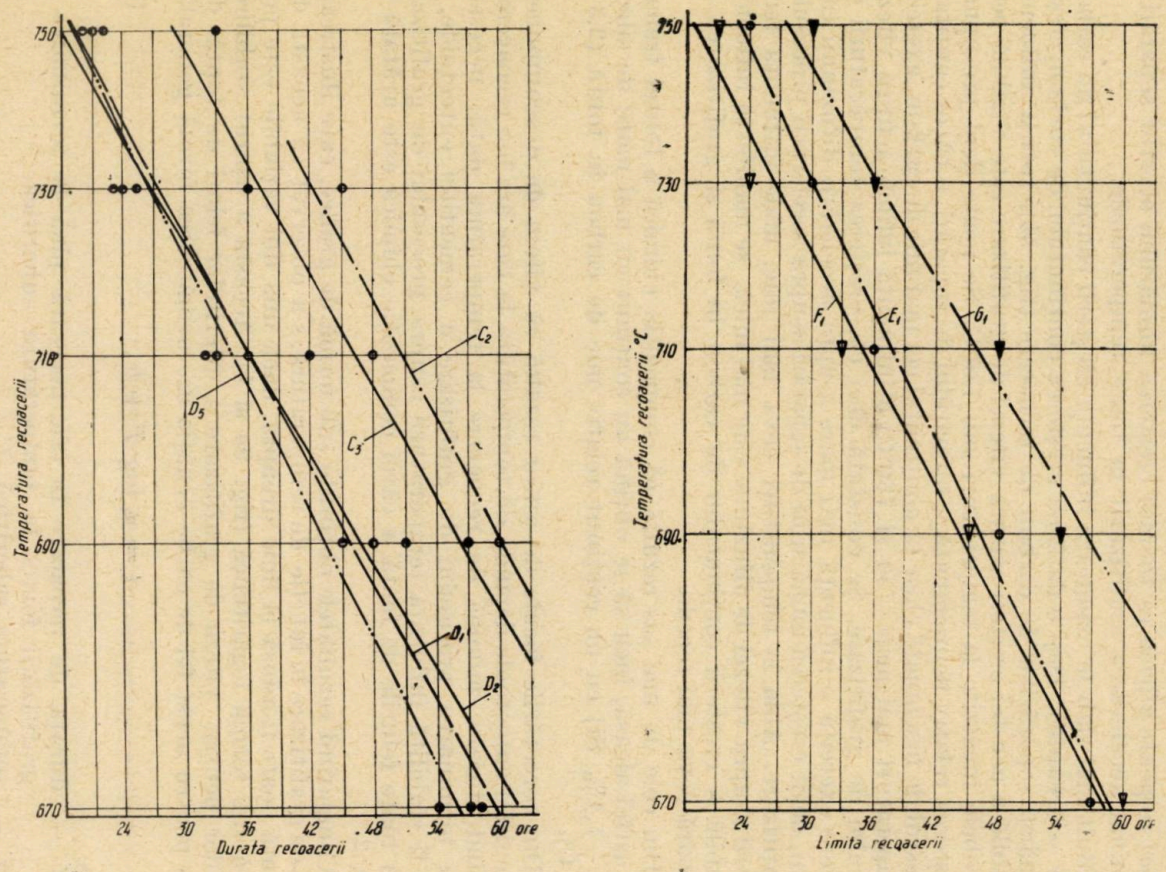



Fig. 8. — Influența siliciului (stînga) și a carbonului (dreapta) asupra vitezei de descompunere a cementitei eutectoide.




*a* *b*

Fig. 9. — Timpul de descompunere a cementitei eutectoide în funcție de logaritmul temperaturii de recoacere. *a* — în fontele nr. $C_2$, $C_3$, $D_2$, $D_3$ și $D_5$; *b* — în fontele nr. $E_1$, $F_1$ și $G_1$.

Avînd în vedere că o dată cu creşterea conţinutului de siliciu în fontă, atunci cînd ceilalţi componenţi rămîn constanţi (tabela 2), se modifică numai numărul şi mărimea separărilor de carbon de recoacere (fig. 5*a*) se poate afirma că tocmai creşterea numărului acestor separări a determinat accelerarea grafitizării la toate temperaturile.

Mult mai slab se manifestă influenţa creşterii conţinutului de carbon (fig. 8 — dreapta). Deşi o dată cu creşterea conţinutului de carbon, creşte şi numărul separărilor de carbon de recoacere (fig. 5*b*), totuşi influenţa favorabilă a acestei creşteri asupra vitezei de grafitizare este vizibilă pentru probele încălzite la temperaturi sub 730°C. Se poate deci presupune că creşterea relativ neînsemnată a numărului de separări, a căror cantitate este destul de însemnată chiar la conţinutul cel mai mic de carbon, exercită la temperaturi mai mari (750 şi 730°C) o influenţă infimă asupra vitezei procesului de grafitizare. Se constată deci că, creşterea temperaturii de recoacere exercită o influenţă mai mare asupra accelerării difuziunii carbonului, decît creşterea numărului de separări asupra accelerării procesului de grafitizare. Abia la temperaturi ceva mai mic, unde influenţa temperaturii asupra vitezei de difuziune este mai mică, se manifestă influenţa favorabilă a creşterii conţinutului de carbon în fontă şi grafitizarea se desfăşoară ceva mai repede.

Din cele de mai sus rezultă că compoziţia chimică a fontei trebuie să fie astfel aleasă, încît să se obţină un conţinut cît mai mare de siliciu (1,3% —1,4% Si) cu un conţinut relativ mic de carbon în fontă (2,3— 2,4% C).

Din cercetările făcute de autor rezultă că viteza de descompunere a cementitei eutectoide depinde de temperatura la care are loc recoacerea. Stabilind durata minimă de recoacere la temperatura dată, necesară pentru terminarea procesului de grafitizare a cementitei eutectoide, a putut fi stabilită influenţa temperaturii asupra procesului de grafitizare pentru toate felurile de fontă a cărei compoziţie chimică este arătată în tabela 2.

Comparînd rezultatele obţinute sub formă de grafice, care ilustrează viteza de grafitizare în funcţie de temperatură, s-a observat că această dependenţă poate fi adusă la linie dreaptă, dacă una din variabile este prezentată sub formă logaritmică (fig. 9*a* şi *b*). Aceasta a uşurat stabilirea ecuaţiilor pentru viteza de grafitizare a diferitelor feluri de fontă, deoarece pentru acest fel de curbe ecuaţia are următoarea formă generală :

$$t = a_i \log T + b_i, \tag{8}$$

în care

$t$ — durata de recoacere în ore, necesară pînă la terminarea grafitizării fontei la temperatura subcritică,

$T$ — temperatura subcritică °C,

$a_i$ şi $b_i$ — coeficienţii care depind de compoziţia chimică a fontei.

Coeficienţii $a_i$ şi $b_i$ stabiliţi pe cale statistică pentru diferite feluri de fontă precum şi coeficienţii de corelaţie lineară calculaţi au fost prezentaţi în tabela 4.

*Tabela 4*

**Coeficienții $a_i$, $b_i$ și $a_j$, $b_j$, cu ajutorul cărora se poate calcula timpul minim necesar pentru terminarea grafitizării cementitei eutectoide pe baza formulei 8**

| Nr. fontei | Conținut % | | Covarianța $C_t \log T$ | Coeficient de corelație, $r$ | Coeficienți | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | | | $a_i$ | $b_i$ | $a_j$ | $b_j$ |
| $C_2$ | 2,37 | 0,90 | —0,1152 | —0,952 | —628,320 | 1842,194 | —0,0014 | 2,8524 |
| $C_3$ | 2,37 | 1,19 | —0,19808 | —0,876 | —537,461 | 1578,447 | —0,0014 | 2,9155 |
| $D_2$ | 2,39 | 1,37 | —0,24212 | —0,884 | —657,000 | 1910,840 | —0,0011 | 2,8924 |
| $D_3$ | 2,59 | 1,37 | —0,23514 | —0,884 | —637,844 | 1855,02 | —0,0012 | 2,8948 |
| $D_5$ | 2,87 | 1,37 | —0,21296 | —0,876 | —570,311 | 1604,268 | —0,0013 | 2,8969 |
| $E_1$ | 2,67 | 1,40 | —0,2055 | —0,901 | —569,051 | 1661,309 | —0,0014 | 2,9055 |
| $F_1$ | 2,54 | 1,44 | —0,24274 | —0,888 | —671,60 | 1951,200 | —0,0012 | 2,8948 |
| $G_1$ | 2,64 | 1,06 | —0,12157 | —0,824 | —474,830 | 1398,136 | —0,0014 | 2,9152 |

În tabela 4 au fost indicați, de asemenea, coeficienții $a_j$ și $b_j$, necesari pentru a prezenta a doua ecuație

$$\log T = a_j t + b_j,$$

folosită la verificarea exactității calculului pe baza formulei precedente.

Verificînd mărimea coeficientului de corelație pentru diferite feluri de fontă care pentru cazul examinat trebuie să fie $\geqslant 0{,}805$, rezultă că dependența prezentată este corelată.

După cum reiese din graficele prezentate, descompunerea cementitei eutectoide se desfășoară cel mai intens ceva mai jos de temperatura transformării eutectoide, adică la temperatura de 750—730°C.

La temperaturile mai mari de temperaturi de transformare nici preîncălzirea îndelungată nu duce practic la începerea celui de-al doilea stadiu de grafitizare. La temperaturi mai mici decît cele optime, grafitizarea cementitei eutectoide se desfășoară prea încet.

*Primită la redacție la data de 1 iulie 1962*

## СКОРОСТЬ ГРАФИТИЗАЦИИ БЕЛОГО ЧУГУНА В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР (670—750°С)

### РЕЗЮМЕ

В данной работе рассматривается механизм графитизации во второй стадии отжига ковких чугунов. Представлены результаты опытов по изучению влияния углерода и кремния, температуры и продолжительности отжига на скорость графитизации, на число и на расположение графитовых выделений, а также связь между первой и второй стадиями графитизации.

Были выведены уравнения для определения скорости графитизации.

## ОБЧЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Разрез в системе Fe — $Fe_3$ C/C.

Рис. 2. — Структура образца чугуна после отжига продолжительностью 28 часов, при температуре 950°C; травление ниталом; × 500.

Рис. 3. — Структура образца чугуна после отжига продолжительностью 3 часа, при температуре 750°C; образец был предварительно отожжен в течение 28 часов при температуре 950°C; травление ниталом; × 500.

Рис. 4. — Влияние продолжительности отжига образцов чугуна № $D_5$ (см. табл. 2) в области температур от 750 до 670°C на изменение поверхности эвтектоидного цементита.

Рис. 5. — Влияние содержания кремния (*a*) и углерода (*b*) в чугуне на число и размеры выделений углерода отжига, образовавшихся во время первой стадии отжига при температуре 950°C.

Рис. 6. — Влияние продолжительности нагрева при температуре 670°C на число выделений углерода отжига на 1 мм² в образцах чугуна различной категории (см. табл. 2).

Рис. 7. — Влияние продолжительности предварительного нагрева при температуре 730°C на величину диаметра выделений углерода отжига в образцах чугуна различной категории (см. табл. 2).

Рис. 8 — Влияние кремния (слева и углерода справа) на скорость распада эвтектоидного цементита.

Рис. 9. — Продолжительность распада эвтектоидного цементита в зависимости от логарифма температуры отжига: *a* — в чугунах № $C_2$, $C_3$, $D_2$, $D_3$ и $D_5$; *b* — в чугунах № $E_1$, $F_1$ и $G_1$.

# VITESSE DE GRAPHITISATION DE LA FONTE BLANCHE DANS LE DOMAINE DES TEMPÉRATURES CRITIQUES (670—750°C)


## RÉSUMÉ

L'auteur s'occupe du mécanisme de la graphitisation dans le second stade du recuit des fontes malléables. Il examine l'influence du carbone et du silicium sur la vitesse de graphitisation, le nombre et la répartition des séparations de graphite, l'influence de la température et de la durée de recuit, la relation entre le premier et le second stade de graphitisation.

Il établit des équations pour la détermination de la vitesse de graphitisation.


## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Section du système Fe—$Fe_3C$/C.

Fig. 2. — Structure de l'échantillon de fonte après 28 heures de recuit à 950°C ; attaque au nital ; × 500.

Fig. 3. — Structure de l'échantillon de fonte après un recuit de 3 heures à 750°C ; l'échantillon avait été préalablement recuit à 950°C pendant 28 heures ; attaque au nital ; × 500.

Fig. 4. — Influence de la durée de recuit des échantillons de fonte n° $D_5$ (voir tabl. 2) dans le domaine des températures de 750°—670°C, sur la modification de la surface de la cémentite eutectoïde.

Fig. 5. — Influence de la teneur de la fonte en silicium (*a*) et en carbone (*b*) sur le nombre et la grandeur des séparations de carbone de recuit formées pendant le premier stade de recuit à 950°C.

Fig. 6. — Influence de la durée de chauffage à 670°C sur le nombre de séparations de carbone de recuit par mm² dans des échantillons de fonte de différentes catégories (voir tabl. 2) ; *a* — chauffage à 770°C ; *b* — chauffage à 670°C.

Fig. 7. — Influence de la durée de pré-chauffage à 730°C sur la grandeur du diamètre des séparations de carbone de recuit dans des échantillons de fontes de différentes catégories (voir tabl. 2).

Fig. 8. — Influence du silicium (gauche) et du carbone (droite) sur la vitesse de décomposition de la cémentite eutectoïde.

Fig. 9. — Durée de décomposition de la cémentite eutectoïde en fonction du logarithme de la température de recuit. *a* — dans les fontes nos $C_2$, $C_3$, $D_2$, $D_3$ et $D_5$ ; *b* — dans les fontes nos $E_1$, $F_1$ et $G_1$.

## BIBLIOGRAFIE


1. H. A. SCHWARTZ, W. K. BOCK, I. D. HELDBERG, *Graphitization in the malleable iron industry*. Trans. Amer. Foundr. Soc., **61**, 228 (1953).
2. R. SCHNEIDEWIND, D. J. REESE, A. TANG, *Graphitization of white cast iron*. Trans. Amer. Foundr. Ass., **55**, 252 (1957).
3. В. Ф. ЗУБАРЕВ, *Теоретические основы искренных методов отжига при производстве ковкого чугуна*. Литейное производство, *2*, 14 (1953).
4. В. Ф. ЗУБАРЕВ, *Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали*. Машгиз, Москва, 1957.
5. С. С. НЕКРЫТЫЙ, *Производство ковкого чугуна*. Машгиз, Москва, 1947.
6. Н. Г. ГИРШОВИЧ, *Современное состояние теории графитизации*. Ленинград, 1959.
7. J. RACZKA, *Fonta maleabilă*. PVT, Varşovia, 1961.
8. J. BURKE, W. S. OWEN, *Kinetics of first-stage graphitization in Iron-Carbon-Silicon alloys*. Journal of the Iron and Steel Institute, **176**, *2*, 247 (1954).
9. M. FERRY, *Contribution à l'étude de la cinétique de la graphitisation des fontes blanches*. Fonderie, *141*, 4 (1957).
10. H. A. SCHWARTZ, M. K. BARNETT, *Transaction of the American Society for Metals*. June, **XXVI**, *2*, 358 (1938).
11. Z. RACZKA, *Cinetica descompunerii cementitei eutectoide în fontă maleabilă în al doilea stadiu de grafitizare*. Prace Institutu Odlewnictwa, *1* (1962).
12. С. А. САЛТЫКОВ, *Опыт размерной оценки структуры перлита*. Заводская лаборатория, *3*, 316 (1946).

# EFECTUL CÎMPULUI MAGNETIC ASUPRA VITEZEI DE OXIDARE A FIERULUI

DE

D. CISMARU şi G. D. CISMARU

## INTRODUCERE

Studiul oxidării metalelor supuse unor cîmpuri magnetice are o deosebită importanţă atît din punct de vedere teoretic cît şi practic. Referinţe privind acţiunea cîmpului magnetic asupra reacţiilor chimice se găsesc în special într-un articol de ansamblu publicat de P. W. Selwood [1], în 1946.

Mai recent, K. Eisemann [2] conchide, în urma unor studii teoretice, că este necesar să se verifice influenţa catalitică a cîmpurilor magnetice asupra reacţiilor chimice.

În lucrarea lor I. G. Murgulescu şi D. Cismaru [3] au făcut încercări de oxidare a unor metale în cîmp electromagnetic ajungînd la unele concluzii interesante.

În lucrarea de faţă ne-am propus să studiem efectul unui cîmp magnetic slab, de maximum circa 60 oerstezi asupra oxidării unui metal feromagnetic şi anume chiar fierul, într-un domeniu de temperatură în care produsul principal de oxidare este magnetita.

Caracteristicile magnetice ale metalului şi ionilor săi precum şi ale $Fe_3O_4$ sînt date în tabela 1.

*Tabela 1*

| Substanţa | Temp °K | Permeabilitate maximă $\mu$ max. în gauşi | $\chi_{mol} \cdot 10^6$ $\chi_{mol} \cdot 10^6$ | $\chi_{ion \cdot g} \cdot 10^6$ $\chi_{ion} \cdot 10^6$ | Referinţe | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | ord. | 2 000 | — | — | [4] | Fe, cu 0,05 impurităţi şi tratament termic la 800°C |
| $Fe^{2+}$ | „ | — | — | $\sim+11900$ | [5] | |
| $Fe^{3+}$ | „ | — | — | $\sim+14300$ | [5] | |
| $Fe_3O_4$ | „ | | +1 444 | — | [6] | |
| FeO | 293 | — | +7 200 | — | [7] | — |

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Aparatura utilizată pentru încercări a fost descrisă în lucrarea amintită mai înainte [3]. De altfel, ea nu diferă de aparatura utilizată de autori pentru încercări de oxidare a metalelor [8], decît prin faptul că tubul de cuarţ în care se produce reacţia este înfăşurat în zona reacţiei pe o lungime de 10 cm, cu două pături de spire din fir de cupru de $\varnothing = 1$ mm formînd un solenoid cu un număr total de 70 spire.

La bornele solenoidului se aplică curent continuu mergînd pînă la 10 A.

Cinetica oxidării metalului a fost observată gravimetric cu ajutorul balanţei cu fir de cuarţ de sensibilitate $2 \times 10^{-5}$ g. Proba de metal era suspendată cu un fir de cuarţ, la balanţă, astfel ca să se găsească în mijlocul solenoidului.

Temperatura de oxidare a fost măsurată cu un termocuplu Pt-Pt.Rh cu o precizie de $\pm 2°C$. Termocuplul se găsea în interiorul tubului de reacţie şi sudura Pt-Pt.Rh la circa 0,5 cm de mijlocul probei de metal.

Atmosfera oxidantă era formată din oxigen industrial care era uscat trecîndu-l printr-o coloană cu $CaCl_2$, un vas spălător cu $H_2SO_4$ conc. şi un tub în U cu $Mg(ClO_4)_2$. Debitul oxigenului era reglat la circa 3,5 l/oră.

Metalul întrebuinţat a fost Fe p.a. (proveniența Riedel de Haën) în formă de sîrmă ; suprafaţa probei a fost de la 3 la 3,5 $cm^2$.

Suprafaţa probei a fost pregătită mecanic prin polizaj cu hîrtie şmirghel foarte fină 3/0.

După polizare s-a spălat cu apă distilată, alcool şi în sfîrşit, cu acetonă.

S-a lucrat la presiunea atmosferică.

## REZULTATE

Observarea cineticii oxidării fierului s-a făcut la 3 temperaturi diferite : 520 , 550 şi 580°C, deci într-un domeniu de temperatură în care se formează în special $Fe_3O_4$ [9]. Influenţa cîmpului electric s-a observat prin aplicarea unui curent de 10 A la bornele solenoidului. S-a lucrat cu un cîmp magnetic calculat la 68,3 oerstezi.

Nu s-a putut studia influenţa unor intensităţi mai mici de curent, nefiind observabilă în încercările cu 2,5 şi 5A.

Nu s-a putut lucra de asemenea pe aceeaşi probă în cîmp magnetic şi fără cîmp magnetic din cauza magnetismului remanent al fierului după întreruperea cîmpului care împiedica revenirea la starea iniţială. De aceea nu s-au putut observa variaţii în viteza oxidării la întreruperea şi la restabilirea cîmpului magnetic.

Rezultatele obţinute sînt date în figurile 1 — 3 în coordonate $\frac{\Delta m}{q}$ şi $t$ în care $\Delta m$ = creşterea în greutate a probei în g, $q$ = suprafaţa probei în $cm^2$, iar $t$ este timpul în minute.

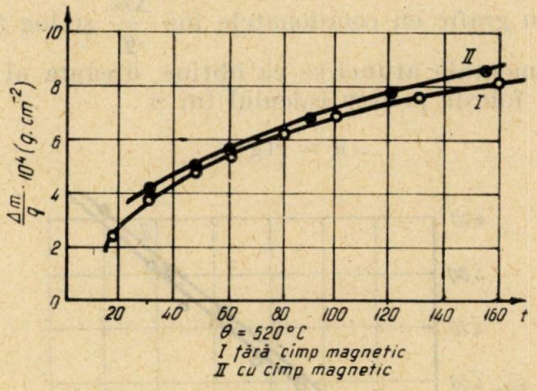



Fig. 1

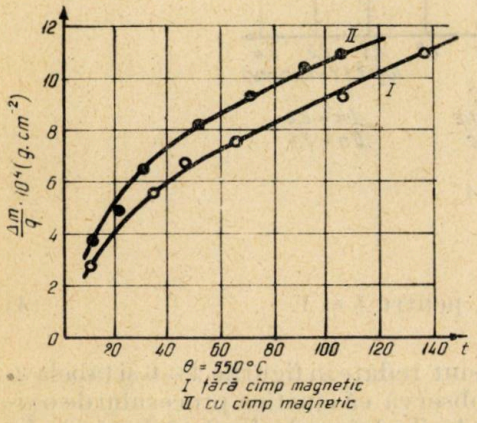



Fig. 2

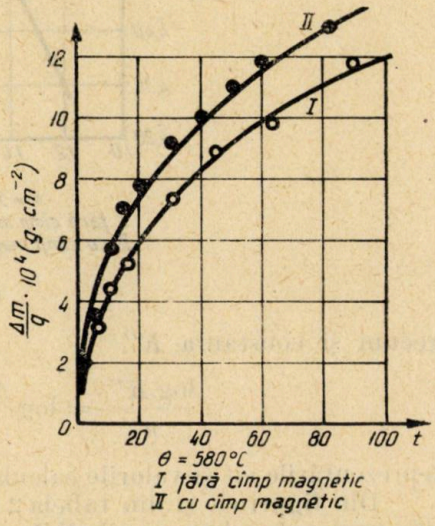



Fig. 3

Deoarece ecuația generală prin care poate fi redată cinetica oxidării este

$$\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^n = K''t \tag{1}$$

(în care $K''$ este constanta de viteză de reacție) pentru determinarea exponentului $n$ se poate folosi ecuația

$$\log \frac{\Delta m}{q} = \frac{\log K''}{n} + \frac{\log t}{n}. \tag{2}$$

Dacă într-un grafic cu coordonatele $\log \frac{\Delta m}{q}$ și $\log t$ sînt introduse rezultatele experimentale atunci se va obține dreapta al cărei unghi de înclinare poate fi folosit pentru calculul lui $n$

$$n = \operatorname{ctg} \alpha, \tag{3}$$

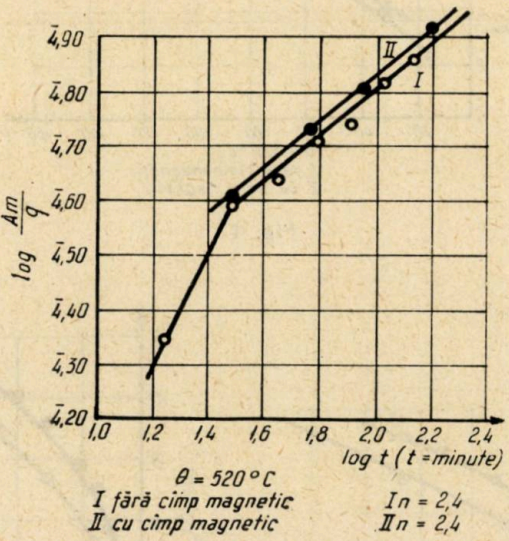



Fig. 4

precum și constanta $K''$

$$\frac{\log.K''}{n} = \log \frac{\Delta m}{q}, \text{ pentru } t = 1. \tag{4}$$

Reprezentările cît și valorile calculate sînt redate în figurile 4—6 și tabela 2.

Din figuri cît și din tabela 2 se observă că cinetica procesului de oxidare urmează o lege parabolică cu valorile lui $n$ de la 2,40 la 2,50. În ceea ce privește dependența exponentului $n$ de temperatură se observă că acesta crește de la 2,40 la 2,50.

În consecință, oxidarea fierului în timp nu urmează legea parabolică pătratică ci o lege parabolică în care $n$ este mai mare decît 2 și variază cu temperatura între 2,40—2,50. Nu se observă vreo influență a cîmpului magnetic asupra valorilor lui $n$. Și alți autori au observat abateri ale valorilor lui $n$ de la valoarea 2. Așa sînt observațiile lui N. P. Juk și B. V. Lincevski [10] chiar la oxidarea fierului.

★

În ceea ce privește efectul cîmpului magnetic se observă din grafice că se manifestă prin creșterea vitezei de oxidare. Această creștere este

aproximativ de 4—9% pentru temperatura de 520°C, de 10—14% la 550 și 580°C.

Aceste cifre ne arată că influența cîmpului magnetic este totuși considerabilă.

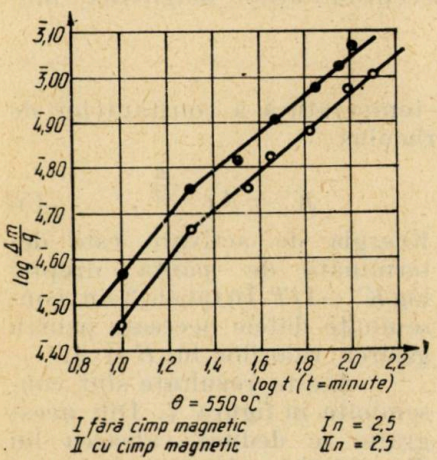



Fig. 5

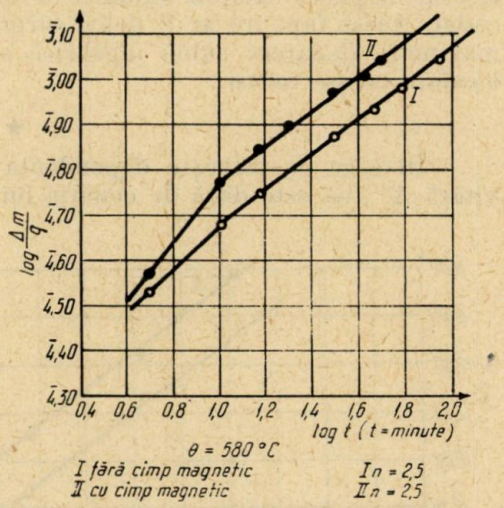



Fig. 6

În concordanță cu rezultatele găsite de I. G. Murgulescu și D. Cismaru [3] pentru oxidarea altor metale în cîmp magnetic viteza de

*Tabela 2*

**Valorile lui $n$ și $K''$**

| Temp. °C | Valorile lui $n$ | | $K''$. $10^{12}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | fără cîmp | în cîmp magnetic | fără cîmp | în cîmp magnetic |
| 520 | 2,40 | 2,40 | 3,97 | 4,54 |
| 550 | 2,50 | 2,50 | 6,07 | 6,62 |
| 580 | 2,50 | 2,50 | 6,66 | 6,79 |

oxidare crește cînd suma algebrică a susceptibilităților magnetice moleculare ale elementelor ce se oxidează cît și a produșilor ce rezultă, crește.

Deoarece pentru fier, fie că pornim de la fierul atomic sau ioni de $Fe^{2+}$ și ajungem la produsul principal $Fe_3O_4$, suma susceptibilităților magnetice moleculare crește în timpul oxidării, urmează ca și viteza de reacție să crească în cîmp magnetic. În consecință rezultatele găsite confirmă con-

statările făcute la oxidarea în cîmp magnetic a unor metale, după cum s-a arătat mai înainte [3], precum şi indicaţiile date de Selwood [1] pentru unele reacţii chimice.

Este însă interesant faptul că deşi temperatura de 580°C este în apropiere de punctul Curie (indicat de literatură la 590°C) al $Fe_3^{''}O_4$ totuşi efectul magnetic asupra oxidării fierului la această temperatură e apreciabil. Acest fapt nu ar fi deloc surprinzător dacă cîmpul magnetic ar fi mai mare deoarece suma algebrică a susceptibilităţilor magnetice moleculare creşte totuşi.

★

În ceea ce priveşte dependenţa de temperatură a constantelor de viteză $K''$, ea este dată de ecuaţia lui Arrhenius

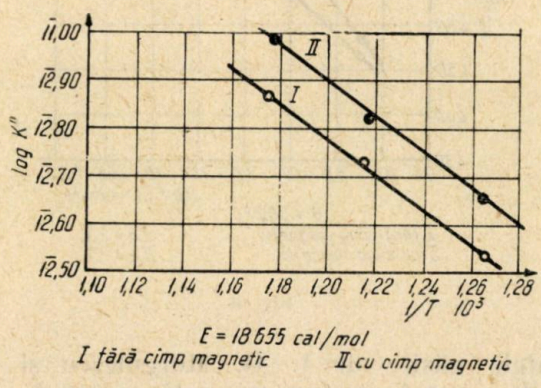



Fig. 7

$$K'' = A\, e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (5)$$

Energia de activare este determinată de panta dreptei $\log K'' - 1/T$. În tabela 3 sînt consemnate datele necesare pentru găsirea valorilor lui $E$ şi $A$.

Aceste rezultate sînt consemnate în figura 7. Din acest grafic se deduce valoarea lui $E = 18\,655$ cal/mol atît în cazul oxidării fără cîmp magnetic cît şi în cîmp magnetic. Valoarea lui $A$ în aceste cazuri este $7{,}03.10^{-7}\ g^n.\ cm^{-2n}.\ s^{-1}$.

*Tabela 3*

| Temp. °K | $\frac{1}{T}\,10^3$ | log $K''$ | | $E$ cal/mol | $A$ $g^n\ .\ cm^{-2n}\ .\ s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fără cîmp | În cîmp magnetic | | |
| 793 | 1,262 | $\bar{1}2{,}5404$ | $\bar{1}2{,}6576$ | | |
| 823 | 1,215 | $\bar{1}2{,}7450$ | $\bar{1}2{,}8208$ | 18655 | $7{,}03.10^{-7}$ |
| 853 | 1,173 | $\bar{1}2{,}8719$ | $\bar{1}2{,}9812$ | | |

## CONCLUZII

1. S-a găsit că între temperaturile 520—580°C cînd prin oxidarea fierului se formează în cea mai mare parte $Fe_3O_4$, viteza de oxidare este influenţată de cîmpul magnetic exterior.

Ea crește cu circa 14%, diferențele fiind mai mici la începutul procesului.

2. Cinetica procesului de oxidare urmează o lege parabolică atît în lipsa cîmpului magnetic cît și în prezența lui, dar exponentul ecuației ce reprezintă legea de oxidare nu este 2, ci variază între 2,40—2,50. Ca urmare nu avem o parabolă pătratică.

3. Energia de activare în ambele procese este aceiași și s-a găsit că este egală cu 18 655 cal/mol.

*Primită la redacție la data de 25 septembrie 1962*

Centrul de cercetări chimice
al Academiei R.P.R.,
Laboratorul de cinetică chimică

## ЭФФЕКТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

РЕЗЮМЕ

Было изучено влияние внешнего магнитного поля на скорость окисления железа между 520—580°С, то есть в условиях, когда главный продукт окисления — $Fe_3O_4$.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что на скорость окисления железа, в указанном интервале температур, влияет внешнее магнитное поле интенсивностью 68,3 эрстедов.

Кинетика процесса может быть описана параболическим уравнением, показатель степени которого принимает значения от 2.40 до 2.50.

Была также определена энергия активации процесса.

## EFFET DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA VITESSE D'OXYDATION DU FER

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'effet d'un champ magnétique extérieur sur la vitesse d'oxydation du fer entre 520—580°C, c'est-à-dire dans des conditions donnant du $Fe_3O_4$ comme produit d'oxydation principal.

Les résultats les ont conduits à la conclusion que, dans l'intervalle de température considéré, la vitesse d'oxydation du fer est influencée par un champ magnétique extérieur de 68,3 oersteds.

La cinétique du processus est rendue par une équation parabolique dont l'exposant $n$ revêt des valeurs comprises entre 2,40—2,50.

Ils ont également déterminé l'énergie d'activation du processus.

BIBLIOGRAFIE

1. P. W. SELWOOD, Chem. Rev., **38**, 41 (1946).
2. K. EISEMANN, J. Phys. Colloid. Chem., **54**, 1385 (1950).
3. I. G. MURGULESCU, D. CISMARU, în Rev. de Chimie, Acad. R.P.R. (sub tipar).
4. RICHARD BOZORTH, Ferromagnetism, **51**, (1951).
5. P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry* (editată în l. rusă), Moscova, (1958).
6. G. FOEX, Y. FORTRAT, *Tables annuelles de constantes*. 1924.
7. R. BIZETTE, Thèses, Paris, *1*, 233 (1946).
8. I. G. MURGULESCU, D. CISMARU, Rev. Chim., Acad. R.P.R., **3**, *2* (1958).
9. H. M. DAVIES, M. T. SIMNAS, C. E. BIRCHENALL, J. Metals, **3**, 889 (1951).
10. Н. П. ЖУК, Б. В. ЛИНЧЕВСКИЙ, Ж. физической химии, **28**, 440 (1954).

# CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA ALUMINIULUI DE NALTĂ PURITATE

DE

S. RADU și I. NIEDERKORN

În momentul de față obținerea elementelor la un grad de puritate cît mai avansată capătă o mare importanță atît pentru progresul industrial, cît și pentru atacarea unor noi studii științifice fundamentale. Producerea elementelor de înaltă puritate a permis să se deceleze noi proprietăți interesante ale elementelor, ceea ce a lărgit cunoștințele noastre în domeniul metalurgiei și a permis obținerea unor materiale cu proprietăți deosebit de valoroase.

Aluminiul de înaltă puritate are în prezent o serie de aplicații importante industriale. Astfel el este folosit la fabricarea redresoarelor de putere cu siliciu ca element de dotare.

Aluminiul de înaltă puritate are rezistență sporită la coroziune. Aceasta a făcut ca el să devină un material din ce în ce mai des folosit la confecționarea unor piese și organe de mașini care lucrează în mediu acid foarte corosiv și care trebuie să aibă o greutate cît mai mică. Proprietățile anticorosive și aspectul deosebit de atrăgător al aluminiului de înaltă puritate face ca el să fie folosit la fabricarea bijuteriilor și ornamentelor. Aluminiul de înaltă puritate și-a găsit un larg domeniu de aplicare în tehnica nucleară. De asemenea el este folosit și la prepararea etaloanelor pentru analizele cantitative deosebit de precise, pentru obținerea aliajelor speciale, pentru prepararea compușilor intermetalici cu proprietăți semiconductoare, etc.

În literatură sînt prezentate o serie de metode de purificare avansată a aluminiului ca :

1. *Rafinarea electrolitică*
   — în băi de compuși anorganici,
   — în băi de compuși organometalici.
2. *Purificarea aluminiului prin distilarea prin subhalogenuri.*

Aceste procedee au fost experimentate şi descrise în literatura de specialitate [4]—[17], [44]. Principalul inconvenient al acestora este că în procesul de purificare se folosesc substanţe auxiliare care pot constitui izvoare de impurităţi.

În ultimul timp a căpătat o importanţă în purificarea avansată a substanţelor: recristalizarea repetată şi fracţionată care s-a aplicat cu succes şi pentru obţinerea aluminiului de înaltă puritate.

Acest principiu de rafinare poate fi realizat practic pe două căi: prin tragerea cristalelor din topitură (metoda Czochralsky) sau prin topire zonară. Cele două metode folosesc pentru purificare acelaşi fenomen fizic şi anume diferenţa de solubilitate a impurităţilor în metalul de bază solid ($C_s$) şi în metalul lichid ($C_L$). Raportul dintre aceste valori denumit deobicei coeficientului de repartiţie ($K = C_s / C_L$) reprezintă indicaţia de bază asupra posibilităţii şi eficacităţii purificării metalelor prin aceste metode.

Aspectele teoretice (fizice şi matematice) ale purificării metalelor prin recristalizare din topituri au fost pe larg tratate într-o serie de monografii din care citäm [18], [29], [43].

Aplicarea acestor metode de purificare prezintă marele avantaj că ele elimină necesitatea folosirii unui reactiv auxiliar şi purificarea se realizează printr-un singur gen de operaţii.

Metoda de tragere Czochralsky se foloseşte larg pentru obţinerea monocristalelor din topituri şi după cum arată unele calcule [29] efectul unui ciclu de purificare este în acest caz chiar mai mare decît în cazul topirii zonare. Cu toate acestea pentru obţinerea metalelor de înaltă puritate metoda topirii zonare prezintă avantaje atît în privinţa simplităţii metodei de lucru şi a aparaturii folosite cît şi în privinţa productivităţii procesului. Ne-am ocupat de studiul topirii zonare pornind şi de la perspectivele acestei metode ce reies evident din literatură în ceea ce priveşte puritatea absolută ce poate fi atinsă cu ajutorul ei, cît şi pentru faptul că a fost studiată într-o măsură mai redusă decît toate celelalte metode amintite, mai ales cu aplicarea la purificarea aluminiului.

Pînă în prezent au fost publicate numeroase articole referitoare la încercările de purificare a aluminiului prin topire zonară. Sistematizarea acestor date însă reprezintă greutăţi considerabile deoarece nu sînt prezentate deobicei toate condiţiile de lucru care de altfel diferă foarte mult de la autor la autor.

Aproape fără excepţie toţi cercetătorii din străinătate au folosit pentru încercările lor un aluminiu rafinat electrolitic cu titlul convenţional de puritate de 99,99—99,998%. Materia primă conţinea ca impurităţi principale (în p.p.m.): Cu = 2—12, Si = 25—85; Fe = 13—35 şi uneori Mn 0,08—0,55; Mg — 20, Ga-0, 05—0,38, Zn = 5 Ca şi Na, Ni, Co, W, Cr etc.

Topirea zonară s-a efectuat în nacele de alumină sinterizată [21], [23], [25], [37], [38] sau de grafit [19], [22], [23], [35], [24] al doilea material avînd unele avantaje care constau în faptul că deşi ambele materiale nu reacţionează cu aluminiul topit şi nu se umectează cu acesta şi se pot obţine relativ uşor în stare pură, totuşi sintercorundul este mult

mai sensibil la șocuri termice. Pentru creearea și menținerea zonei topite s-a folosit încălzirea cu înaltă frecvență și cu rezistență, însă, după cît se pare, în ultimul timp se dă preferință din ce în ce mai mult primului sistem.

Pentru urmărirea procesului s-au folosit atît metodele cu radioizotopi (activare în reactor și atomi marcați) cît și metodele chimice și spectrografice. În literatura consultată nu am întîlnit însă vreo metodă de analiză sensibilă, destul de precisă și pusă la punct pentru nu număr suficient de microimpurități ce trebuie determinate.

Lungimea zonei topite a ajuns la unii cercetători pînă la 70—90 mm [23], [25] dar nu a putut fi coborîtă niciodată sub 30 mm deoarece atunci ea devine instabilă. S-a lucrat în atmosferă de argon (purificat, uscat sau direct din butelie) sau în vid.

Dacă condițiile de lucru descrise pînă aici au un caracter oarecum unitar, în schimb o serie de parametri cu influențe hotărîtoare asupra eficacității purificării (viteza de trecere, numărul de treceri etc.) au variat foarte mult de la cercetător la cercetător.

Astfel în majoritatea lucrărilor prezentate de cercetătorii francezi [21], [25] se folosește o viteză de trecere în medie de 5—7 mm/h numărul de treceri variind între 3 și 10. Montariol [19] face o încercare la 600 mm/h și ajunge la concluzia că zonarea în acest caz nu este eficace. Într-unul dintre cele mai recente articole ale sale Chaudron [37] propune pentru zonare viteza de 20 mm/h caz în care s-ar efectua 9—10 treceri. Din studiul amintit nu reiese însă clar dacă aceasta este o presupunere sau rezultatul unor încercări.

P. Albert [23] prezintă o serie de rezultate sistematizate în tabela 1 cu privire la influența vitezei de trecere asupra gradului de separare. S-au folosit lingouri de 200 mm și lățimea zonei de 60 mm.

*Tabela 1*

| Viteza de trecere a zonei topite mm/h | Numărul de treceri al zonei | Cantit. de impurități eliminate în % față de conținutul inițial de impurități | |
|---|---|---|---|
| | | at. marc. $Zn^{65}$ | activ. în react. $Cu^{61}$ |
| 600 | 10 | aprox. 5 | aprox. 5 |
| 12 | 2 | 30 | 53 |
| 5 | 3 | 75—78 | 96,5—97 |
| 2,5 | 1 | 40 | — |
| 2,5 | 3 | 74 | 95 |

Efectuînd 27 de treceri pe o bară de aluminiu de 400 mm (lungimea zonei fiind de 40—50 mm și viteza de trecere de 12 mm/h), D. Gelli și T. Federighi [39] au obținut monocristale în care la spectrografiere a fost găsit numai magneziu.

În 1956 A. W. Demmler [24] a prezentat date experimentale din care rezultă că lucrînd cu viteze de 118 mm/h a fost nevoit să facă mai mult de 30 treceri (cu înlocuirea ultimii cincimi din bară după 15 treceri) pentru a atinge o puritate similară cu aceea obținută prin 3 treceri cu 5 mm/h [31].

Trebuie subliniat că Demmler a obţinut numai pe 36% din bară un material de puritatea dorită în timp ce Montariol şi colaboratorii au obţinut randamente de 64%.

După cum se vede diverşi cercetători au folosit viteze de trecere de la 2,5 la 118 şi chiar 600 mm/h, efectuînd un număr de treceri de la 3 la mai mult de 30 pe bare de dimensiuni diferite ($l = 200-400$ mm). Diapazonul de variere al acestor parametri şi (în special a vitezelor de trecere) este desigur mult prea larg pentru ca din materialul faptic obţinut să se poată trage în prezent concluzii clare.

Din datele prezentate mai sus se poate observa că reducerea vitezei sub 5—7 mm/h [33] nu este raţională pentru că nu mai duce la o îmbunătăţire a calităţii produsului zonării.

Pe de altă parte, este de dorit ca viteza de trecere să fie cît mai mare pentru a asigura o productivitate cît mai ridicată a instalaţiei. Sporirea vitezei de trecere duce însă întotdeauna la o scădere a purităţii produsului obţinut fapt care poate fi întrucîtva compensat prin repetarea zonării de un număr mai mare de ori. Scăderea eficacităţii topirii zonare pe măsura creşterii vitezei de cristalizare este descrisă de o funcţie exponenţială aşa că de la anumite valori ale argumentului, la creşteri suplimentare foarte mici ale vitezei de trecere se observă scăderi apreciabile ale calităţii metalului purificat. Astfel trebuie admis că există anumite valori ale vitezei de cristalizare de la care curbele reprezentînd calitatea produsului tind asimtotic spre zero. Pentru a afla viteza limitată ce poate fi folosită la zonare teoretic s-ar putea folosi ecuaţia lui J. A. Burton, R. C. Prim şi W. P. Sliehter [18]

$$K_{ef} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\, C^{-v\delta/D}}, \qquad (1)$$

unde

$K_0$ — coeficientul teoretic de repartiţie,
$K_{ef}$ — coeficientul efectiv de repartiţie,
$v$ — viteza de cristalizare,
$\delta$ — grosimea stratului de difuzie,
$D$ — coeficientul de difuzie,

din care se poate deduce $v$ pentru cazul limită cînd coeficientul efectiv de repartiţie tinde spre 1.

Ecuaţia (1) a fost dedusă pornind de la o serie de premize simplificatoare şi valorile obţinute cu ajutorul ei diferă deseori cu un ordin de mărime de cele găsite în practică. Aflarea, deci, a acestei limite a vitezelor de trecere se poate face numai pe cale experimentală. Scopul încercărilor efectuate a fost printre altele şi de a aduce o contribuţie la decelarea valorii maxim admisibile a vitezei de trecere la zonare. Singurile date în acest sens au fost găsite într-un studiu prezentat de D. A. Petrov şi B. A. Kolaciov [28] care au urmărit la tragerea cristalelor după metoda Czochralsky repartiţia cuprului în funcţie de viteza de tragere.

Din curbele prezentate reiese că la viteze peste 42 mm/h tragerea din topitură ca metodă de purificare îşi pierde brusc eficacitatea. Se pare că şi W. D. Mackintosh [38] a tatonat această limită deoarece el a folosit

pentru majoritatea trecerilor viteza de 43 mm/h obținînd după 11 zonări un aluminiu în care conținutul de cupru a fost redus de 12 ori (ajungînd de la aproximativ 6,2 p.p. la aproximativ 0,6 p.p.m.).

În prezenta lucrare pe lîngă influența vitezei de trecere au mai fost studiate și influența numărului de treceri și a purității materialului inițial asupra calității metalului zonat. În cursul încercărilor s-au adăugat unele îmbunătățiri în aparatura și metodica de lucru folosită. Ca material inițial s-a folosit aluminiul sovietic AV000 și A000 după GOST 3 549—55. Ultimul conținea și crom ceea ce a permis să se tragă și unele concluzii asupra coeficientului de repartiție al cromului.

S-a lucrat cu nacele de grafit purificat prin fierbere în amestec de $HCl+HNO_3$ și o menținere în amestec $HF+HNO_3$. Prin aceasta s-a obținut un grafit conținînd Fe aproximativ $10^{-3}$% Ca și Si $10^{-3}-10^{-4}$ %, Al aproximativ $10^{-3}$%. S-au efectuat cîte 5 și 10 treceri ale unei zone topite de aproximativ 30 mm pe bare lungi de 490—500 mm cu secțiunea 17×14 mm confecționate din aluminiu tehnic brut și purificat electrolitic.

Încercările de zonare s-au făcut într-un curent de argon comercial nepurificat (debitul = 10—13 l/h). Se pare că purificarea argonului nu este necesară deoarece oxigenul prezent în gaz creează o peliculă protectoare de $Al_2O_3$ care înlătură contactul materialului cu nacela. Aceste observații confirmă datele lui Gelli și Federighi [39] care dau o importanță deosebită acestei pelicule de alumină propunînd chiar o oxidare anodică prealabilă a lingoului în baie de tartrat de amoniu.

Pentru înlăturarea transportului de material în cursul zonării, s-a dat o înclinare nacelei de 8%.

S-a folosit pentru crearea și menținerea zonei topite încălzirea cu înaltă frecvență*).

Generatorul utilizat este de tipul autoexcitat funcționînd în banda de frecvență de 1,5—4,0 MHz (încercările au fost efectuate la 2,06—2,10 MHz). El debitează la ieșire o putere de 3,5 kw pe o rezistență ohmică de 450 Ω.

Autooscilatorul este un montaj în trei puncte (tip Hartley) cu alimentare în paralel atît pentru circuitul de placă cît și pentru cel de grilă. Această schemă este avantajoasă în cazul nostru deoarece se preîntîmpină eventualele accidente în caz de atingere a unuia dintre feederi deoarece pe ei se află numai tensiunea I. F., componenta continuă fiind blocată de doi condensatori ficși.

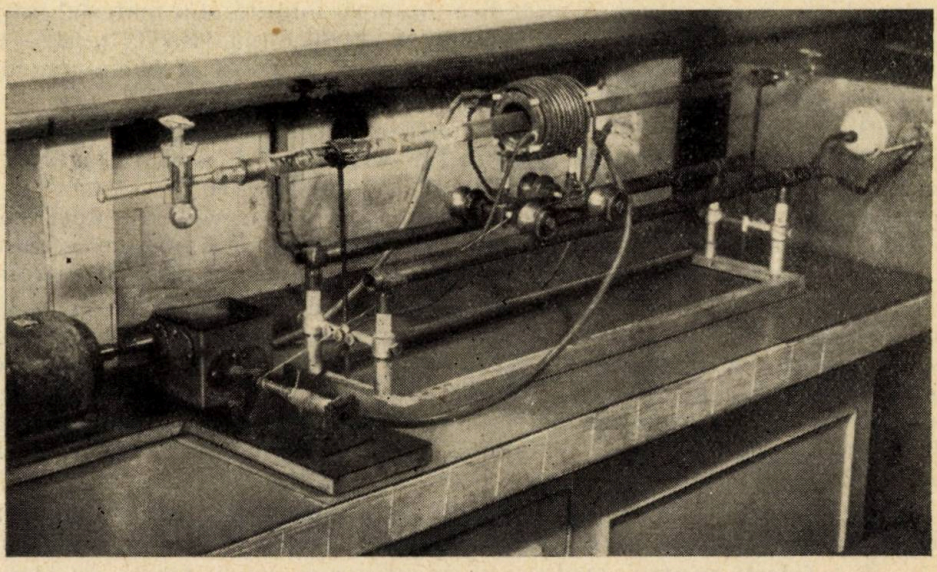
Inductorul folosit pentru zonare este de tip concentrator.

Dispozitivul de deplasare a inductorului reprezintă și el o soluție tehnică nouă. În cazul nostru (vezi fig. 1) instalația de deplasare a concentratorului este formată dintr-o linie feeder pe care se deplasează inductorul. Această linie își menține constantă inducția făcînd să dispară necesitatea permanentă a corectării acordului circuitului. Alimentarea

*) Proiectul aparaturii electrice a instalației de topire zonară cu înaltă frecvență a fost întocmit de I. Faitt).

inductorului se face prin rolele căruciorului — suport care joacă rolul de contacte mobile.

În vederea urmăririi felului cum migrează impurităţile în cazul zonării, din fiecare bară s-au luat cel puţin 6 probe la distanţă de maximum 80 mm de alta. Aceste probe au fost analizate împreună cu mate-



Instalaţie de topire zonară.

ria primă folosită şi au fost comparate cu o probă etalon din aluminiu de înaltă puritate produs de firma engleză Johnson Matthey. Controlul purităţii s-a făcut prin analiza spectrală prin emisie directă în curent continuu la 5,6 şi 9,0 A după metoda indicată de firma arătată. În probele de aluminiu de înaltă puritate obţinut în condiţii optime s-au dozat cantitativ impurităţile prezente încă după o metodă pusă la punct în ICECHIM*).

Prin concentrarea chimică a impurităţilor s-au putut determina cantitativ prin spectrografiere în comparaţie cu etaloane următoarele impurităţi : Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Ag, Ni, Cd, Bi, Au.

Pentru a putea pune mai uşor în evidenţă influenţa vitezei de trecere a zonei asupra eficacităţii purificării s-a folosit şi un aluminiu nerafinat marca AOOO. Pe cîteva bare s-au efectuat cîte 5 treceri a zonei lichide cu vitezele de 26 mm/h, şi 84 mm/h lungimea zonei era de 25—30 mm. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2 comparativ cu aluminiu de înaltă puritate. J. Matthey (concentraţia impurităţilor se dă în p.p.m.).

*) Punerea la punct a metodei de analiză cantitativă şi spectrogramale au fost efectuate de H. Căldăraru.

Aceste date confirmă încă o dată eficacitatea topirii zonare ca metodă de purificare avansată a aluminiului. După cum se poate vedea, după numai 5 treceri cu o viteză de 26 mm/h în condițiile arătate, s-a putut observa o reducere a conținutului majorității impurităților în metalul rafinat de 10—100 ori față de materialul inițial.

*Tabela 2*

| Impurități | Al I. P. produs J. M. | Materia primă aluminiu AOOO | Viteza de trecere a zonei topite, mm/h | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 26 | | 53 | | 84 | |
| | | | *P. P.**) | *C. I.***) | *P. P.* | *C. I.* | *P. P.* | *C. I.* |
| Cu | 5 | > 10 | ⩽ 1 | 10— 100 | < 10 | 10—100 | > 10 | > 10 |
| Fe | 2 | <100 | 1—10 | >100 | 10—100 | >100 | <100 | <100 |
| Mg | 10 | > 10 | <10 | > 10 | < 10 | > 100 | > 10 | > 10 |
| Mn | 1 | < 10 | 1—10 | ⩾ 10 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 |
| Ga | *N.I.**** | 100 | ⩽10 | >100 | ~100 | >100 | ~100 | ~100 |
| Zn | *N. I.* | ⩽100 | *N. I.* | 100—1000 | ~100 | 100—1000 | 100 | 100 |
| Pb | *N. I.* | 10 | *N. I.* | ⩾ 10 | > 10 | ~ 10 | 10 | ⩽ 10 |
| Cr | *N. I.* | >100 | 100—1 000 | <100 | ~100 | <100 | ⩽100 | ~100 |
| Ag | 1 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Ni | *N. I.* | ~ 10 | — | — | — | — | — | — |
| V | *N. I.* | ~ 10 | < 10 | 10—100 | — | — | — | — |
| Ca | *N. I.* | ~ 1 | ~ 1 | > 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 |
| Si | 1 | >100 | 1—10 | >100 | <100 | >100 | ~100 | ~100 |

*) *P.P.* — porțiunea pură a barei,
**) *C.I.* — capătul impur al barei,
***) *N.I.* — elemente neidentificate.

Datele obținute în cursul acestei serii de încercări au permis să se localizeze valoric viteza maximă de trecere a zonei, peste care eficacitatea purificării tinde spre zero. Experiențele au arătat că această viteză limită se plasează la topirea zonară în aproximativ același domeniu de valori ca și la tragerea Czochralsky adică în jur de 42—45 mm/h. Într-adevăr, după cum se vede din tabela 2 la viteza de trecere de 53 mm/h diferența dintre concentrațiile unor impurități în materia primă și în porțiunea purificată (cum ar fi Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cr etc.) devine greu de sesizat. De aici se poate trage concluzia că zonarea cu viteze mai mari de aproximativ 50 mm/h nu mai este rațională. Acest fapt reiese clar și din încercările făcute la viteza de 84 mm/h unde nu s-a putut decela vreo deosebire între conținutul impurităților din capătul și sfîrșitul barei și materia primă.

Încercările efectuate cu aluminiu AOOO au permis să se tragă concluzii și în ceea ce privește coeficientul de repartiție al cromului. În cursul tuturor experiențelor noastre s-a observat migrația cromului spre capătul barei de unde se începea zonarea, ceea ce permite plasarea coeficientului efectiv de repartiție al acestui element în domeniul valorilor supraunitare.

Atît pe bare din aluminiu tehnic AOOO cît și pe bare de aluminiu rafinat AVOOO s-au făcut cîte 5 și 10 treceri cu o viteză de 26 mm/h.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

*Tabela 3*

| Impurităţi | Al. I. P. produs J.M. | Materia primă AOOO | Materia primă AVOOO | Al tehnic AOOO | | | | Al rafinat AVOOO | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 5 treceri | | 10 treceri | | 5 treceri | | 10 treceri | |
| | | | | *P. P.** | *C. I.*** | *P. P.* | *C. I.* | *P. P.* | *C. I.* | *P. P.* | *C. I.* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Cu | 5 | > 10 | ~10 | ⩽1 | 10–100 | <1 | 10–100 | ⩽1 | >10 | *N. I.* | >10 |
| Fe | 2 | <100 | >10 | 1–10 | >100 | ~1 | >100 | >1 | 10–100 | *N. I.* | 10–100 |
| Si | <1 | >100 | >10 | 1–10 | >100 | ~1 | 100–1 000 | <1 | 10–100 | ⩽1 | 10–100 |
| Zn | *N. I.**** | ⩾100 | *N. I.* | *N. I.* | 100–1 000 | *N. I.* | 100–1 000 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I* |
| Pb | *N. I.* | *N. I,* | *N. I.* | *N. I.* | ⩾ 10 | *N. I.* | > 10 | *N. I* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Mg | 10 | > 10 | > 10 | < 10 | > 10 | 1–10 | >10 | 1–10 | 10–100 | 1–10 | 100 |
| Mn | <1 | ~ 10 | *N. I.* | 1–10 | ⩾ 10 | ~ 1 | 100–1 000 | ~ 1 | 10 | *N. I.* | *N. I.* |
| Ca | *N. I.* | >100 | *N. I.* | ⩽ 10 | 100 | 10 | 1 000 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Cr | *N. I.* | ~100 | *N. I.* | 100–1000 | >100 | 100–1 000 | <100 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Ag | 1 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Ca | *N. I* | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~ 1 | ~1 | ~1 | ~1 |
| V | *N. I.* | ~ 10 | *N. I.* | <10 | 10–100 | – | – | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |
| Ni | *N. I.* | ~ 10 | *N. I.* | – | – | *N. I.* | 10–100 | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* | *N. I.* |

*) *P.P.* – Porţiunea pură a barei.
**) *C.I.* – Capătul impur
***) *N.I.* – Impuritate neidentificată.

Analizînd în paralel aceste date se pot trage următoarele concluzii :

În special pentru aluminiu AOOO mărirea numărului de treceri a dus la reducerea apreciabilă a conținutului de elemente străine în special pentru Fe, Si, Mg, adică tocmai pentru impuritățile cu ponderea cea mai mare. Pentru aceasta se observă o reducere a concentrației mergînd pînă la 10 ori, la o mărire a numărului de treceri de la 5 la 10 (atunci cînd folosește AOOO ca materie primă).

Cînd se folosește ca material inițial aluminiul AVOOO saltul de calitate ce se observă de la 5—10 treceri este mai puțin pregnant, lucru explicabil prin faptul că după un număr așa mare de operații repetate pe o materie primă relativ pură se ajunge la un echilibru de zonare.

Repetarea operației de purificare zonară de un număr mai mare de ori are ca efect nu numai obținerea unui material mai pur, dar și obținerea unor bare în care porțiunea pură este mult mai mare. Pentru ilustrare se prezintă datele din tabela 4.

*Tabela 4*

| Materia primă | Porțiunea pură raportată la L barei, % | |
|---|---|---|
| | 5 treceri | 10 treceri |
| AOOO | 70—75 | 80—85 |
| AVOOO | 85—90 | peste 90 |

Precizăm că prin „porțiune pură" înțelegem acea parte din bară de-a lungul căreia concentrația impurităților este de aproximativ același ordin de mărime ca cel specificat în tabelele alăturate.

După cum s-a arătat mai sus obținerea unui aliminiu de puritatea Johnson Matthey dintr-un aluminiu tehnic AOOO este îngreunată de prezența unor impurități care fie că au un coeficient de repartiție supraunitar, ceea ce face ca ele să migreze spre capătul de unde se începe zonarea (cum este cromul) fie că ele se află în cantități foarte mari.

Îndepărtarea acestor impurități prin purificare zonară ar necesita repetarea operației de un număr foarte mare de ori, ceea ce ar face ca prețul de cost al produsului să crească foarte mult. Acest lucru se demonstrează prin faptul că abia după 10 zonări a aluminiului AOOO se obține un produs cu un grad de puritate ce poate fi atins după numai 5 zonări folosind ca material inițial aluminiul AVOOO. Se știe însă că metoda de purificare a aluminiului tehnic prin electroliza „în 3 straturi", permite eliminarea destul de avansată a majorității impurităților, costul operației fiind mult mai mic decît costul purificării respective prin zonare.

Se impune deci ca la aplicarea purificării zonare a aluminiului în industrie să se folosească ca materie primă aluminiu purificat electrolitic (spre ex. aluminiu AVOOO).

Pornind de la AVOOO după 5 zonări cu 26 mm/h se obține un produs similar cu aluminiul Johnson Matthey, următoarele zonări permițînd atingerea unui grad superior de puritate. Efectuarea a mai mult de 10 treceri nu pare însă rațională.

Pentru confirmarea datelor obţinute prin spectrografiere directă s-a supus analizei cantitative una din probele obţinute în condiţiile găsite ca fiind optime.

În acest caz probele au fost obţinute prin secţionarea porţiunii pure a barei în cîteva segmente din care s-au luat apoi probe medii, aşă că re-

*Tabela 5*

| Elemente | Impurităţile sînt prezente în probe sub limita de sensibilitate a metod. pt. elementul dat p. p. m. | | | | | Media |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | |
| Cu | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 | 1,08 |
| Zn | 48,0 | 26,0 | 16,0 | 76,0 | 17,0 | 22,9 |
| Pb | 3,2 | 5,4 | 0,3 | 3,6 | 4,3 | 3,36 |
| Mn | 0,47 | 0,24 | 1,0 | 0,11 | 0,10 | 0,384 |
| Cr | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 |
| Ag | 0,063 | 0,108 | 0,050 | 0,077 | 0,086 | 0,077 |
| Ni | 3,1 | 5,4 | 0,3 | 3,8 | 4,4 | 3,4 |
| Cd | 1,4 | 2,5 | 0,14 | 1,8 | 2,0 | 1,57 |
| Bi | 1,6 | 2,25 | 0,12 | 1,3 | 1,8 | 1,81 |
| Au | 2,5 | 4,3 | 0,62 | 3,0 | 3,4 | 2,76 |

zultatele prezentate în tabela 5 reprezintă concentraţiile medii ale impurităţilor pe o anumită lungime măsurată de la capătul barei.

Proba 1 între 0 şi 70 mm de la capătul barei
„ 2 „ 70 şi 140 „ „ „ „
„ 4 „ 210 şi 300 „ „ „ „
„ 5 „ 300 şi 400 „ „ „ „
„ 6 „ 400 şi 490 „ „ „

În tabela 5 nu s-au dat rezultatele determinărilor cantitative pentru fier deoarece acest element este prezent şi în proba oarbă la acelaşi ordin de mărime ca în probele conţinînd impurităţile concentrate. Magneziul era prezent şi în electrolizii de spectrografie, iar pentru siliciu nu s-a pus metoda cantitativă la punct.

Dacă totuşi pentru aceste trei elemente vom lua valorile concentraţiilor obţinute de la analiza semicantitativă ajungem la concluzia că în produsul obţinut suma impurităţilor determinate nu întrece 47—50 p.p.m.

Trebuie subliniat însă faptul că cifrele prezentate în tabela de mai sus (care conţine rezultatele determinărilor cantitative) arată sub ce valori se află fiecare element, ele reprezentînd limitele de sensibilitate ale determinărilor date. Aşadar, aluminiul se va situa în orice caz în domeniul superior de calitatea celui ce se obţine prin adiţionarea limitelor de sensibilitate a metodei de analiză.

## CONCLUZII

1. S-a construit o instalaţie de topire zonară de încălzire cu curent de înaltă frecvenţă la realizarea căreia s-au adus unele contribuţii originale.

2. Încercările efectuate au permis să se determine valoric viteza maximă de zonare în vederea purificării avansate a aluminiului. Această limită a vitezelor se situează la 50—55 mm/h.

3. Din rezultatele experiențelor se poate trage concluzia, că coeficientul de repartiție al cromului este mai mare decît 1.

4. Au fost stabilite următoarele condiții optime de lucru pentru obținerea aluminiului de înaltă puritate :

— viteza de trecere a zonei . . . . . 25—30 mm/h,
— lungimea zonei topite . . . . . 30 mm,
— raportul $L/l$ . . . . . 16—19,
— materia primă corespunde unui aluminiu de puritatea aluminiului sovietic marca AVOOO, produs industrial,
— numărul de treceri a zonei—10,
— debitul de argon 10—13 $l$/h.

5. S-a obținut un produs mai pur decît cel livrat de firma Johnson Matthey la un preț de cost acceptabil. Aluminiul de înaltă puritate poate fi folosit cu succes la dotarea siliciului pentru redresorii de putere.

6. În laboratorul de spectrografie din ICECHIM s-a pus la punct o metodă de analiză cantitativă pentru 10 elemente prezente în aluminiu de înaltă puritate.

*Primită la redacție la data de 28 septembrie 1962*

## К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

### РЕЗЮМЕ

Была построена установка для зонной плавки с высокочастотным нагревом, при проектировании которой было внесено несколько оригинальных решений.

Проведенные опыты позволили определить максимально допустимую скорость прохождения расплавленной зоны для получения алюминия высокой чистоты. Эта скорость находится в пределах 50 ... 55 мм/час.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что коэффициент распределения хрома больше 1.

Были установлены следующие оптимальные условия для получения алюминия высокой чистоты:

— скорость прохождения расплавленной зоны . .25—30 мм/час,
— длина расплавленной зоны . . . . . .30 мм,
— отношение длины бруска к длине расплавленной зоны ($L/l$) . . . . . .16—19,
— исходный материал, соответствующий чистоте советского алюминия марки АВООО (по ГОСТу),
— число проходов зоны . . . . . .10

Полученный продукт является более чистым, чем алюминий высокой чистоты, выпускаемый английской фирмой Джонсон Маттей и может быть успешно использован в полупроводниковой технике.

В спектрографической лаборатории ICECHIM'а был налажен метод количественного анализа для 10 элементов, присутствующих в алюминии высокой чистоты.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКА

Общий вид установки для зонной плавки.

## CONTRIBUTIONS À L'OBTENTION DE L'ALUMINIUM DE HAUTE PURETÉ

RÉSUMÉ

1. Les auteurs ont construit une installation de fusion à zone chauffée par un courant de haute fréquence, en apportant des contributions originales pour sa réalisation.

2. Les essais effectués leur ont permis de déterminer la valeur de la vitesse maximum d'un «zonage» destiné à une purification poussée de l'aluminium. Cette limite des vitesses est de 40—55 mm/h.

3. Les résultats des essais leur ont permis de conclure que le coefficient de répartition de chrome dépasse 1.

4. Ils ont établi les conditions optimums suivantes pour l'obtention d'un aluminium de haute pureté :

— vitesse de passage de la zone 25—30 mm/h
— longueur de la zone fondue 30 mm
— rapport $L/l$ 16—19
— la matière première correspond à un aluminium de la pureté de l'aluminium soviétique de la marque AVOOO, produit industriel,
— nombre de passages de la zone : 10
— débit d'argon 10—13 l/h.

5. Ils ont obtenu un produit plus pur que celui de la maison Johnson Matthey, à un prix de revient acceptable. L'aluminium de haute pureté peut être utilisé avec succès à la dotation du silicium pour redresseurs de puissance.

6. Ils ont mis au point, dans le laboratoire de l'ICECHIM (Institut pour les recherches de Chimie), une méthode d'analyse quantitative concernant 10 éléments présents dans l'aluminium de haute pureté.

EXPLICATION DES FIGURES

Installation de fusion à zone.

## BIBLIOGRAFIE


1. М. Т. Козловский, Химическая наука и промышленность, **3**, *4*, 439—443 (1958).
2. G. Jangg, Metall., **13**, *5*, 407—411 (1959).
3. — Metall., **9**, *5* (1955).
4. A. I. Beliaev, L. A. Firsanova, *Aluminiul monovalent în procesele metalurgice.* Metallurghizdat, Moscova, 1959.
5. А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова, Известия высших учебных заведений, Цветная металлургия, *1*, 116—120 (1958).
6. A. I. Beliaev, Kohászati lapok, **13**, *9*, 420—422 (1958).
7. P. Gross, Bergu. Huttenmann Monatshefte, Hochschule Leoben, **101**, *12*, 267—270 (1956).
8. — *Congres internațional de aluminiu.* I. Paris, 1954.
9. Paul Weiss, U. S. Pat. *2.697.597*, Official Gazette, 21 december 1954.
10. René A. P. Perieres, U. S. Pat. *2.859.958*, Official Gazette, 11 november, 1958.
11. N. W. F. Phillips, Bryan Rapson, E. A. Hollings-senior, D. P. *882.145*, din 23.08.1951, publicat în 6.07.953.
12. K. Ziegler, ș.a., Chemische Berichte, *92*, 2320—2332 (1959).
13. — Zeitschrift für Annorganische und Allgemeine Chemie, **283**, *1—6*, 414—424 (1956).
14. „ * „ Metal Industry, **85**, *14*, 269 (1956).
15. A. Brenner, Journal of the Electrochemical Society, **103**, *12*, 652 (1956).
16. J. H. Connor, A. Brenner, Journal of the Electrochemical Society, **103**, *12*, 657 (1956).
17. R. Gauguin, G. Nury, Bulletin de la Société française des Electriciens, **8**, *95*, 733—747 (1958).
18. W. G. Pfann, *Topirea zonală.* Ed. John Wiley & Sons, New York, London, 1958.
19. F. Montariol, Chimie et Industrie, **75**, *1*, 57—64 (1956).
20. В. Н. Виноградович, А. Е., Волптан, Известия высших учебных заведений, Цветная металлургия, *3*, 126—13 (1960).
21. G. Chaudron, Bulletin de la Société Chimique de France, *4*, 419 (1954).
22. J. H. Wenick, D. Dorsi, J. J. Byrne, Journal of the Electrochemical Society, **106**, *3*, 245 (1959).
23. P. Albert, La metallurgia italiana, **50**, *4*, 136—142 (1958).
24. A. W. Demmler, Transactions AIME, **206**, 958 (1956).
25. G. Chaudron, Revue de Métallurgie, **55**, *5*, 406 (1958).
26. — *Congrès International d'Aluminium, Paris 1954*, I, 179—183 (1955).
27. Ph. Albert, F. Montariol, M. Caron, *Congrès International d'Aluminium, Paris 1954*, I, 187 (1955).
28. Д. А. Петров, Б. А. Колачев, Журнал физической химии, **30**, *10*, окт. 2340—2347 (1956).
29. А. Н. Киргинцев, *Математическая теория процессов зонной плавки.* Изд. Сибирского отделения Акад. Наук СССР, Новосибирск, 1960.
30. Che-New-Guan, Liu Min-Chh, Acta Metallurgica sinica, **2**, *2*, 163—171 (1957).
31. F. Montariol, R. Reich, P. Albert, G. Chaudron, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 238, 815 (1954).
32. P. Albert, F. Montariol, R. Reich, G. Chaudron, Conférence Oxford, 1954, II, Ed. J. E. Johnson, Academic Press, N. Y., 75 (1954).
33. P. Albert, Metallurgia italiana, **50**, *4*, 136—142 (1958).
34. F. Montariol, Chimie & Ind., **75**, *1*, 57 (1956).
35. P. Albert, J. Le-Hericy, C. R. *242*, 1612 (1954).

36. . . . *Calitatea materialelor pentru tehnica semiconductorilor.* Metallurghizdat, Moscova, 1959.
37. G. CHAUDRON, Bull. de la Société Chim. de France. Fasc. 1 Janv., 18—26 (1961).
38. W. D. MACKINTOSH, Analytical Chemistry, **32**, *10*, sep., 1272 (1960).
39. D. GELLI, T. FEDERIGHI, Aluminio, **29**, *9*, 403 (1960).
40. В. Н. ВИГДОРОВИЧ, Известия Акад. Наук СССР, ОТН, Метуллургия и топливо, *4*, 99—105 (1960).
41. A. STRASHEIM, *Purificarea cărbunilor pentru electroni.* Union S. Agrica, Dcpt. Agr. Sci. Bull., **264**, 13 (1946—1947) (după Spectrochemical Abstracts, IV, oct. 1955, ref. 1004).
42. S. RADU, I. NIEDERKORN, *Obţinerea zincului de înaltă puritate prin distilarea în vid.* Comunicare la a IV-a Sesiune ştiinţifică a ICECHIM-ului, ianuarie, 1961, Bucureşti.
43. Ih. M. SASKOV, *Metalurgia semiconductorilor.*
44. А. И. БЕЛЯЕВ, М. Б. РАПОПОРТ, Л. А., ФИРСАНОВА, *Электрометаллургия алюминия.* Металлургиздат, Москва, 1953.

# STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR METALOCERAMICE DIN SISTEMUL Al—$Al_2O_3$, ELABORATE DIN PULBERI ATOMIZATE OXIDATE ARTIFICIAL*)

DE

IULIAN OPRESCU

## 1. INTRODUCERE

Materialele mixte metal-ceramică (cermeturi), elaborate exclusiv prin tehnologia metalurgiei pulberilor, au căpătat în ultimii ani o largă răspîndire în cele mai diverse domenii ale tehnicii, datorită proprietăților lor deosebite, superioare celor ale materialelor metalice similare obținute prin tehnologiile metalurgice uzuale.

Sistemul Al—$Al_2O_3$ reprezintă un sistem de cermeturi caracterizat prin două particularități : componentul metalic este un metal ușor fuzibil, iar faza ceramică este propriul oxid al acestui metal. Deoarece aluminiul este un metal ușor, iar alumina un oxid foarte refractar, cu valoare ridicată a raportului dintre modulul de elasticitate și greutatea specifică $\left(\frac{E}{\gamma} \simeq 12\right)$, materialele din acest sistem se caracterizează în general prin greutate specifică redusă și termorezistență, fiind destinate pieselor de mașini ușoare ($\gamma \leqslant 3$ g/cm$^3$) solicitate la cald.

Pînă în prezent, din sistemul Al—$Al_2O_3$ este studiată zona 0—20% $Al_2O_3$ din jumătatea metaloceramică a sistemului, pe pulberi lamelare fine [1], [2], [3], [4], [5] etc., precum și o porțiune extrem de redusă (sub 4—5% $Al_2O_3$) pe pulberi atomizate de diferite granulații, oxidate natural [6], [7] etc. Cercetarea experimentală a întregului sistem, frî-

*) Din lucrarea de dizertație pentru obținerea titlului de candidat în științe tehnice, efectuată în cadrul Catedrei de metalurgie fizică din Institutul politehnic București ; conducător științific prof. Șt. Mantea.

nată datorită inexistenței unei metode convenabile de oxidare avansată a pulberilor de aluminiu, prezintă un deosebit interes atît teoretic, în scopul precizării și extinderii teoriei materialelor $Al - Al_2O_3$, cît și practic, în scopul creării unei game largi de materiale ușoare, cu utilizări variate.

În lucrarea de față se prezintă studiul de laborator al principalelor proprietăți mecanice și fizico-chimice ale materialelor din jumătatea metaloceramică (0—50% oxid) a sistemului $Al—Al_2O_3$, pe pulbere atomizată de granulație medie.

## 2. ELABORAREA ȘI STRUCTURA MATERIALELOR. MODUL DE LUCRU

Ca material inițial s-a folosit o pulbere granulară de aluminiu, obținută prin atomizare, cu diametrul statistic mediu 50 μ (limitele clasei 25—65 μ), cu conținut de 99,26% aluminiu total și 6,0 % $Al_2O_3$ natural.

Oxidarea pulberii s-a realizat pe cale artificială, printr-o metodă nouă, constînd din atac chimic în soluții diluate de hidroxid de sodiu, urmat de tratament termic la $\gamma$ $Al_2O_3$. Metoda permite un grad de oxidare practic nelimitat și reglarea conținutului de oxid cu precizia $\pm 3\%$, realizînd aderența și uniformitatea dispersiei fazelor.

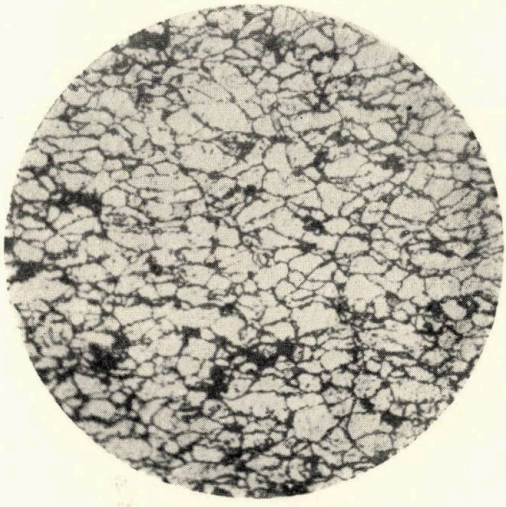
Elaborarea materialelor s-a efectuat prin presare la rece, presare la cald, represare la cald la forma finală (echivalentă unei matrițări) și tratament termic. Comprimatele presate la rece la presiuni de 3—8 tf/cm², s-au presat la cald la 550—600°C și 5—8 tf/cm², s-au matrițat la 600°C și 8 tf/cm², iar apoi s-au tratat termic în aer la 600°C, cu durata 30—210 minute*).

Structura materialelor elaborate din pulbere oxidată artificial este bifazică (fig. 1), cu distribuție reticulară a fazei ceramice. Grăuntele metalic este constituit de miezul metalic al fostei particule de pulbere; granulația materialelor cu 6—30% $Al_2O_3$ este uniformă (fig. 1*a*), la cele cu 30—50% $Al_2O_3$ apărînd o netă diferențiere de granulație, datorită atacului chimic avansat la oxidarea artificială (fig. 1*b*). Faza ceramică este dispersată uniform, sub formă de filme aderente pe limitele grăunților, cu grosime crescătoare cu conținutul de oxid. La materialele cu pînă la 25—30% $Al_2O_3$ filmele de oxid sînt parțial discontinue, iar aglomerările de fază ceramică sînt rare și reduse ca întindere (fig. 1*a*), pentru ca în zona 30—50% $Al_2O_3$ aceste aglomerări să devină frecvente, constituind puncte slabe în structură, datorită lipsei de coeziune a bazei metalice și porozității oxidului (fig. 1*b*).

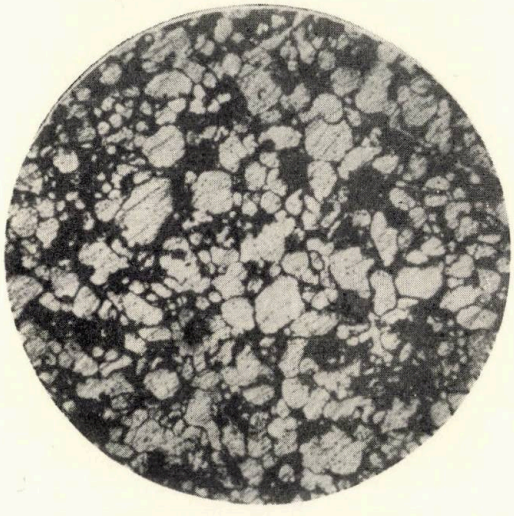
Proprietățile materialelor s-au determinat pe pastile cilindrice ($D = 12$ mm, $H \leqslant D$), pe microepruvete de tracțiune cu capete trapezoidale și microepruvete paralelipipedice (fig. 2).

Conținutul de oxid al materialelor s-a determinat prin metoda gazvolumetrică [8] cu precizia $\pm$ 1,0%, iar greutatea volumetrică pic-

*) Intervalele valorilor presiunii și duratei de sinterizare sînt funcție de conținutul de oxid.



a)



b)

Fig. 1. — Microstructurile materialelor elaborte din pulbere oxidată artificial, cu 25% $Al_2O_3$ (*a*) și 43% $Al_2O_3$ (*b*) . × 100.

nometric, pe pastile parafinate, cu precizia ± 0,4%. Încercările mecanice s-au efectuat la o mașină universală, cu forța maximă 500 kgf și viteza 10 mm/min, prevăzută cu bacuri speciale de prindere. Modulul de elasticitate s-a determinat cu un extensometru Huggenberger; la încercările la cald, încălzirea microepruvetelor s-a efectuat într-un cuptor cu rezistență de nicrom, cu menținere 30 minute înainte de încercare, precizia de

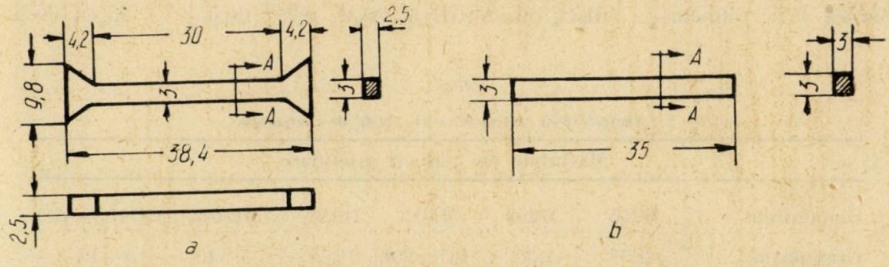



Fig. 2. — Microepruvete de tracțiune (*a*) și paralelipipedice (*b*).

reglare a temperaturii reprezentînd ± 10°C. Duritatea s-a măsurat la un durimetru Brinell (HB — 2,5/31,2/15) cu precizia ± 3%, iar rezistivitatea electrică la o punte dublă în montaj Thomson, folosind un galvanometru de zero cu sensibilitatea $10^{-7}$ A/diviziune. Analiza dilatometrică s-a realizat la un dilatometru cu înregistrare optică, cu viteza de încălzire 3°C/min și precizia de măsurare a temperaturii ± 5°C.

Variația proprietăților se prezintă funcție de conținutul de oxid, folosindu-se în acest scop 10 materiale din pulbere atomizată oxidată artificial, notate cu simbolul A (tabela 1). Valorile proprietăților se com-

*Tabela 1*

**Simbolul și conținutul de oxid ale materialelor studiate**

| Simbolul materialului | A6 | A9 | A14 | A21 | A25 | A29 | A35 | A40 | A43 | A50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % $Al_2O_3$ (greutate) | 6,0 | 9,0 | 13,5 | 21 | 25 | 28,5 | 35 | 40 | 43 | 50 |

pară*) cu cele ale unor amestecuri mecanice elaborate special în acest scop (tabela 2), precum și cu cele ale unor materiale similare din pulberi granulare și lamelare (tabela 3) și ale unor aliaje uzuale de aluminiu [2], [3], [9], [10] etc.

*) Compararea valorilor proprietăților cu materialele din literatură este edificatoare, diferențele de dimensiuni ale microepruvetelor găsindu-se în limite care nu introduc erori supărătoare.

*Tabela 2*

**Materiale de comparație din amestecuri mecanice**

| Simbolul materialului | AM1 | AM2 | AM3 |
|---|---|---|---|
| % $Al_2O_3$ (greutate) | 25,0 | 24,5 | 25,0 |
| Natura fazei refractare | $Al_2O_3$ (din $Al(OH)_3$) | $Al_2O_3$ 0,75—1,0 μ | $Al_2O_3$ 60 μ |

*Tabela 3*

**Caracteristicile materialelor Al—$Al_2O_3$ de comparație**

| Materiale din pulberi granulare | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Denumirea | M255 | M293 | MD13 | R3M | MD105 | MD105AM*) |
| Granulația | 2,77 | 1,35 | 147—208 | 3±2 | 5—15 | 5—15 |
| % $Al_2O_3$ (greut.) | 0,5—1,0 | 1—3 | 0,2 | 1,75 | 1,4 | 12,8 |
| Materiale din pulberi lamelare foarte fine**) | | | | | | |
| Denumirea | MD2100 | MD5100 | M257 | M276 | SAP930 | SAP895 |
| % $Al_2O_3$ (greut.) | 3,0 | 5,7 | 5—8 | 15—17 | 6—8 | 9—11 |

*) Conține 11,4% $Al_2O_3$ amestecat mecanic.
**) Granulația variază invers cu conținutul de oxid, deoarece oxidarea se realizează prin măcinare avansată.

## 3. PROPRIETĂȚI MECANICE

*Duritatea Brinell la temperatura ambiantă* crește practic liniar cu conținutul de oxid (fig. 3, curba *1*), după ecuația

$$HB = 23 + 1{,}7.C_0, \text{ kgf/mm}^2, \quad (1)$$

unde $C_0$ — conținutul de oxid, % (greutate), termenul liber încadrîndu-se în intervalul valorilor durității aluminiului de puritate tehnică în stare recoaptă.

Creșterea de duritate față de materialul inițial A6 este puternică (de aproape patru ori la 50% $Al_2O_3$), datorindu-se ecruisării remanente a bazei metalice în prezența filmelor de oxid și creșterii cantității acestuia.

În comparație cu materialele tip SAP (fig. 3, curba *2*) gradientul de creștere a durității materialelor A este mult mai scăzut, numai la conținuturi peste 25—30% $Al_2O_3$ echivalîndu-se duritatea materialelor din pulberi lamelare foarte fine cu conținut minim de oxid (de exemplu $HB_{A\,30} \simeq HB_{M\,257}$, $HB_{A\,43} \simeq HB_{M\,276}$ etc.), fenomen introdus evident de diferența de granulație a celor două categorii de materiale.

Materialele A au duritate superioară amestecurilor mecanice (fig. 3), caracterizîndu-se în plus prin omogenitatea valorilor acesteia.

Față de aluminiul recopt, toate materialele au durități superioare, iar față de aliajele de aluminiu tratate termic net inferioare, cu acestea putîndu-se compara numai materialul A50 (100—110 HB, față de 100—120 HB pentru aliajele de aluminiu).

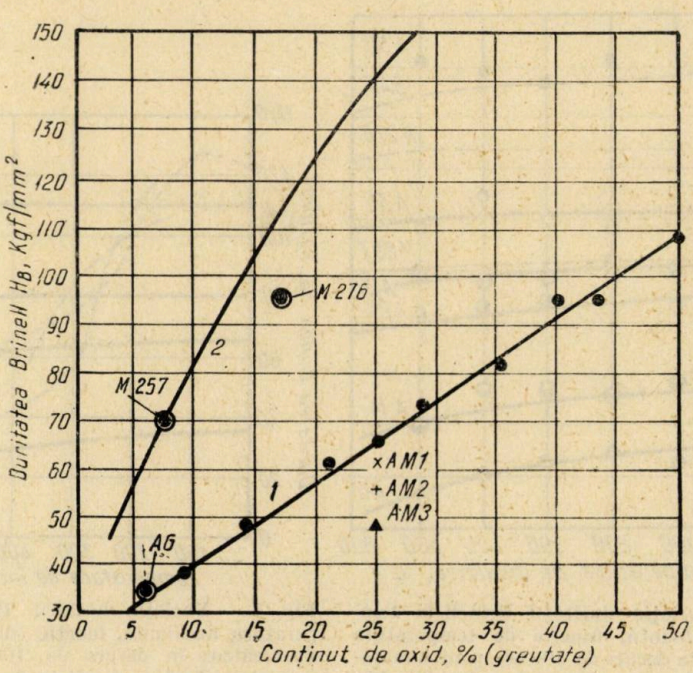



Fig. 3. — Variația durității Brinell la temperatura ambiantă funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale tip SAP [10], [11].

*Duritatea Brinell după încălzire de lungă durată* (*100 ore*) la temperaturi pînă la 500°C dă o imagine asupra rezistenței la cald a materialelor A. Curbele din figura 4 pun în evidență marea stabilitate la cald a acestora, care crește cu conținutul de oxid. Pentru toate aceste materiale, căderea de duritate pînă la 300°C este practic nulă, accentuîndu-se după această temperatură pînă la valoarea maximă 10—15 HB pentru materialul A6 la 500°C. Pentru materialele A15—A50, căderea de duritate la 500°C nu depășește 5 HB, putîndu-se considera neglijabilă.

Din punctul de vedere al stabilității structurale la cald, materialele A sînt întru totul comparabile cu materialele din pulberi lamelare foarte fine (fig. 4) și net superioare la temperaturi peste 100—150°C aliajelor de aluminiu uzuale (fig. 5).

*Rezistența de rupere la tracțiune la temperatura ambiantă* crește cu conținutul de oxid în zona 6—25 $Al_2O_3$ (fig. 6, curba *1*), datorită ecruisării remanente a grăunților metalici și filmelor de oxid care blochează

limitele acestora. Această creştere este însă lentă (de la 13—15 kgf/mm² la 22—24 kgf/mm²), acest fapt ilustrînd rolul secundar al filmelor de oxid în mecanismul deformării la temperatura ambiantă. În acest sens, compararea cu materialele din pulberi lamelare foarte fine (fig. 6, curbele

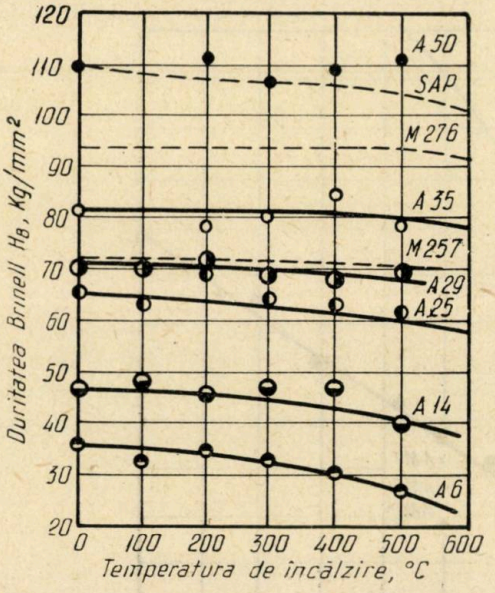



Fig. 4. — Variaţia durităţii Brinell la temperatura ambiantă, funcţie de temperatura de încălzire în decurs de 100 ore, pentru materiale A şi produse din pulberi lamelare fine [2].

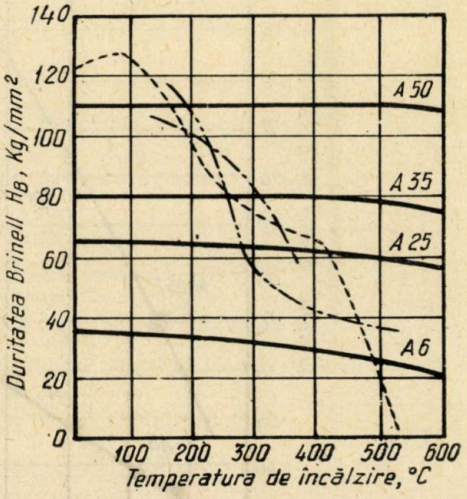



Fig. 5. — Variaţia durităţii Brinell la temperatura ambiantă, funcţie de temperatura de încălzire în decurs de 100 ore, pentru materiale A şi unele aliaje de aluminiu [2]: ———— aliaj Y călit; —.—.— 2618—T61; —..—..— X 2219—T9.

*2* şi *3*) este elocventă, punînd în evidenţă influenţa predominantă a mărimii grăuntelui materialului asupra proprietăţilor mecanice la temperatura ambiantă.

La conţinuturi peste 25—30% $Al_2O_3$ alura curbei se abate de la variaţia normală (*a*—*b*, fig. 6), constatîndu-se o cădere destul de accentuată a rezistenţei în zona 30—50% $Al_2O_3$, cauzată de gradul de sinterizare redus al materialelor, obţinut la elaborare în prezenţa filmelor groase, continue şi aglomerărilor de oxid.

Comparînd materialele A din punctul de vedere al rezistenţei cu cele similare (tabela 4), rezultă superioritatea lor evidentă în zona 15—25% $Al_2O_3$ asupra materialelor din pulberi atomizate grosolane şi chiar fine cu conţinut redus de oxid, precum şi comparativ cu amestecurile mecanice de aceeaşi granulaţie (fig. 6) şi de granulaţie mult mai fină, cu conţinut echivalent de fază ceramică.

Faţă de materialele extrudate din pulberi lamelare foarte fine, materialele A sînt inferioare datorită diferenţei mari de granulaţie, singur

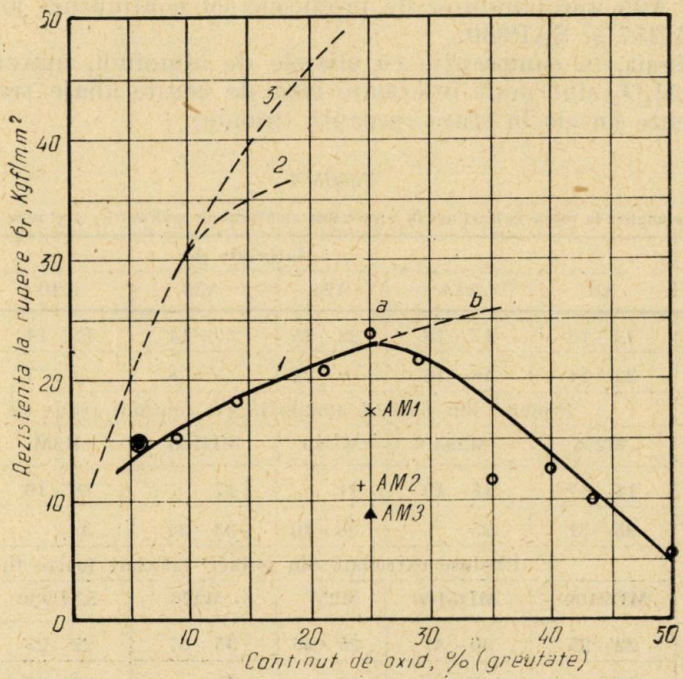



Fig. 6. — Variația rezistenței de rupere la tracțiune la temperatura ambiantă funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale din pulbere lamelară fină oxidată artificial în aer umed [10], [11] ; *3* — materiale tip SAP [10], [11].

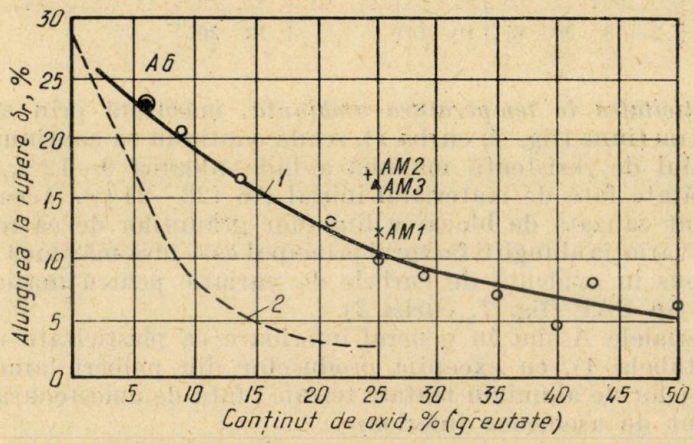



Fig. 7. — Variația alungirii la rupere la tracțiune la temperatura ambiantă funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale tip SAP [10], [11].

materialul A25 apropiindu-se de produsele cu conținuturi joase de oxid MD2100, M257 și SAP930.

În sfîrșit, în comparație cu aliajele de aluminiu, materialele A cu 15—25% $Al_2O_3$ sînt mult inferioare față de aceste aliaje tratate termic și echivalente cu ele în stare recoaptă (moale).

*Tabela 4*

**Rezistența și alungirea la rupere la tracțiune la temperatura ambiantă ale materialelor A și unor produse similare**

| Materialul | Materiale A | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A6 | A14 | A25 | A35 | A40 | A50 |
| $\sigma_r$ kgf/mm² | 13—15 | 17—19 | 22—25 | 10—14 | 11—14 | 5—7 |
| $\delta_r$ % | 22—24 | 16—18 | 9—12 | 5— 8 | 4— 7 | 5—7 |
| Materialul | Produse din pulberi atomizate cu conținut redus de oxid | | | | | |
| | M255 | M293 | MD13 | MD105 | R3M | MD105AM |
| $\sigma_r$ kgf/mm² | 14—17 | 18—19 | 11 | 17 | 18—19 | 18—19 |
| $\delta_r$ % | 25—31 | 25 | 36—40 | 33—34 | 32 | 16 |
| Materialul | Produse extrudate din pulberi lamelare foarte fine | | | | | |
| | MD2100 | MD5100 | M257 | M276 | SAP930 | SAP895 |
| $\sigma_r$ kgf/mm² | 22—25 | 30—31 | 25—26 | 35—37 | 22—25 | 29—36 |
| $\delta_r$ % | 14 | 5—6 | 17 | 7 | 8—20 | 8—12 |

| Materialul | Aliaje uzuale de aluminiu | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al 99,5% | | Anticorodal | | Avional | | Perunal | |
| | dur | recopt | călit | recopt | călit | recopt | călit | recopt |
| $\sigma_r$ kgf/mm² | 15—23 | 7—11 | 35—38 | 12—14 | 40—42 | 19—21 | 54—56 | 22—24 |
| $\delta_r$ % | 2— 8 | 30—45 | 10—14 | — | 12—20 | — | — | — |

*Plasticitatea la temperatura ambiantă*, măsurată prin alungirea la rupere la tracțiune (fig. 7, curba *1*), scade continuu cu conținutul de oxid, în intervalul de rezistență maximă avînd valoarea 9—12%, mai puțin decît jumătate față de materialul inițial A6 (22—24%). Această scădere este evident cauzată de blocarea limitelor grăunților de către filmele de oxid. Și în variația alungirii factorul principal este însă mărimea de grăunte, fenomen pus în evidență de curbele de variație pentru materialele A și produsele tip SAP (fig. 7, curba *2*).

Materialele A sînt în general inferioare ca plasticitate materialelor similare (tabela 4), cu excepția produselor din pulberi lamelare foarte fine și aliajelor de aluminiu tratate termic ; față de amestecurile mecanice (fig. 7) sînt de asemenea inferioare.

*Rezistența și alungirea la rupere după încălzire de lungă durată* (*100 ore*), prezentate în tabela 5, indică faptul că materialele cu 6—25% $Al_2O_3$ au o bună stabilitate la temperaturi pînă la 450°C : alungirea rămîne

practic constantă, iar rezistența scade întrucîtva, în special la 450°C, mai accentuat pentru materialul A6.

Aceste rezultate sînt satisfăcătoare în comparație cu alte materiale Al—$Al_2O_3$ (de exemplu, materialele tip SAP nu-și modifică de loc rezis-

*Tabela 5*

**Rezistența și alungirea la rupere ale materialelor A, la temperatura ambiantă, după încălzire 100 ore la 300 și 450°C**

| Materialul | Încălzire 100 ore la 300°C | | Încălzire 100 ore la 450°C | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_r$ kgf/mm² | $\delta_r$ % | $\sigma_r$ kgf/mm² | $\delta_r$ % |
| A6 | 10—14 | 21—24 | 9—12 | 22—25 |
| A14 | 16—19 | 16—19 | 15—17 | 15—18 |
| A25 | 22—24 | 10—17 | 19—22 | 9—13 |

tența și alungirea după încălzire de 100 ore la 500°C) și mult superioare aliajelor uzuale de aluminiu, a căror rezistență scade puternic după încălzire de o lună la 200°C sau de numai o zi la 400°C.

*Rezistența și alungirea la rupere la temperaturi ridicate* sînt prezentate în tabela 6. Rezistența scade puternic cu temperatura de încercare, la 300°C materialele cu 15—25% $Al_2O_3$ păstrîndu-și încă practic jumătate din rezistența la temperatura ambiantă, pentru ca la 450°C să și-o piardă aproape complet; materialul A6, chiar la 300°C, își reduce rezistența la o treime. Plasticitatea scade cu temperatura (cu atît mai puternic cu cît conținutul de oxid este mai ridicat), urmînd legea generală a materialelor mixte metal-ceramică [12]. Aceste variații confirmă ipoteza că rolul filmelor de oxid crește la temperaturi ridicate, la care deformarea are loc în mod preponderent prin alunecări pe limitele grăunților; într-adevăr, numai astfel se pot explica diferența mare de rezistență între materialele A6 și A25 la 300°C și scăderea alungirii cu temperatura.

*Tabela 6*

**Rezistența și alungirea la rupere ale materialelor A la temperaturile de 300 și 450°C *)**

| Materialul | 300°C | | 450°C | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_r$ kgf/mm² | $\delta_r$ % | $\sigma_r$ kgf/mm² | $\delta_r$ % |
| A6 | 3,8 | 21,0 | 2,0 | 18,0 |
| A14 | 7,3 | 14,4 | 4,0 | 12,0 |
| A25 | 10,7 | 7,5 | 6,2 | 5,0 |

*) Medii a trei încercări.

Comparînd aceste rezultate cu valorile rezistenței și alungirii la cald ale materialelor similare (tabelele 6 și 7), reiese că pînă la 400°C materialele A cu 20—25% $Al_2O_3$ sînt superioare produselor din pulberi atomizate fine cu conținut redus de oxid. Față de produsele din pulberi

lamelare foarte fine ele au o comportare inferioară la cald, în special peste 400°C, iar în comparație cu aliajele uzuale de aluminiu, materialele A cu 20—25% $Al_2O_3$ sînt superioare peste 300°C.

*Tabela 7*

**Rezistența și alungirea la rupere ale unor produse Al—$Al_2O_3$ și unor aliaje de aluminiu la temperaturi ridicate**

| Materialul | Temperatura de încercare, °C | $\sigma_r$ kgf/mm² | $\delta_r$ % |
|---|---|---|---|
| MD13 | ambiantă | 11 | 36—40 |
| | 400°C | 3 | — |
| MD105 | ambiantă | 17 | 33—34 |
| | 430°C | 6 | 26 |
| M257 | ambiantă | 25—26 | 17 |
| | 316 | 12 | 13 |
| | 427 | 8,5 | 5 |
| SAP930 | ambiantă | 22—25 | 18—26 |
| | 300 | 11—12 | 16—24 |
| | 400 | 7— 9 | 6—11 |
| 325—T6 | 205 | 21,0 | — |
| | 316 | 5— 6 | — |
| Hiduminium RR 58 | ambiantă | 40—42 | — |
| | 200 | 34—35 | — |
| | 400 | 4— 6 | — |

*Limita de curgere* $\sigma_{0,2}$, *limita de elasticitate* $\sigma_{0,02}$ *și limita de proporționalitate* $\sigma_p$ ale materialelor A practic se confundă. Variația $\sigma_{0,2}$ cu conținutul de oxid (fig. 8, curba *1*) este analogă cu cea a rezistenței la rupere, datorită aceloraşi cauze. De asemenea, influența granulației se manifestă în acelaşi mod (fig. 8, curbele *1* și *2*). Raportul $\frac{\sigma_{0,2}}{\sigma_r}$ scade cu conținutul de oxid, în special peste 25—30% $Al_2O_3$.

*Limita de curgere* $\sigma_{0,2}$ *la cald* (tabela 8) înregistrează o scădere normală, valorile $\sigma_r$ și $\sigma_{0,2}$ tinzînd să se apropie cu cît crește temperatura de încercare, ceea ce arată că deformarea plastică necesită un efort suplimentar cu atît mai redus cu cît temperatura este mai ridicată. Fenomenul este cu atît mai puțin pronunțat cu cît crește conținutul de oxid, datorită evident filmelor de oxid care blochează limitele grăunților.

*Modulul de elasticitate longitudinal* crește practic liniar cu conținutul de oxid (fig. 9, curba *1*), după ecuația

$$E = 6\,400 + 40 \cdot C_0, \text{ kgf/mm}^2, \qquad (2)$$

unde $C_0$ — conținutul de oxid, % (greutate), termenul liber reprezentînd modulul de elasticitate al aluminiului ($E_{Al} = 6\,200 - 6\,700$ kgf/mm²).

Creșterea modulului cu conținutul de oxid este destul de lentă, în special în comparație cu materialele tip SAP (fig. 9, curba 2), foarte

*Tabela 8*

**Limita de curgere $\sigma_{0,2}$ a materialelor A la temperaturile de 300 și 450°C**

| Materialul | Limita de curgere $\sigma_{0,2}$ kgf/mm² la | |
|---|---|---|
| | 300°C | 450°C |
| A6 | 3,0 | 1,5 |
| A14 | 6,2 | 3,5 |
| A25 | 9,0 | 5,7 |

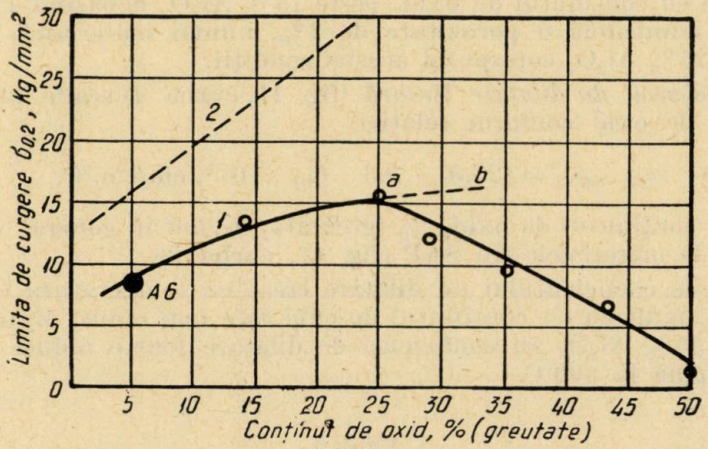



Fig. 8. — Variația limitei de curgere $\sigma_{0,2}$ la temperatura ambiantă funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale tip SAP [13].

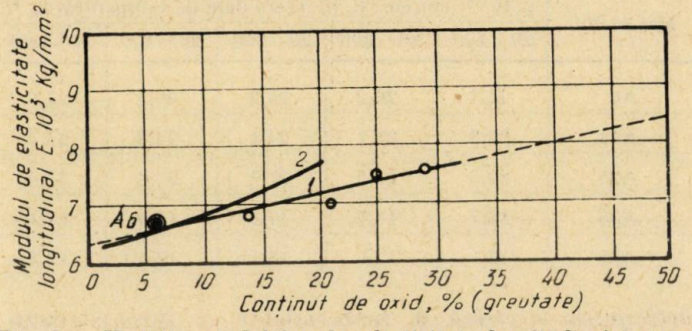



Fig. 9. — Variația modulului de elasticitate longitudinal la temperatura ambiantă funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale tip SAP [10], [14].

probabil datorită coeziunii diferite a celor două tipuri de materiale, la care modulul de elasticitate este sensibil.

## 4. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

*Densitatea aparentă* crește liniar cu conținutul de oxid (fig. 10 *a*) după ecuația

$$\gamma_a = 2{,}71 + 0{,}0054 \cdot C_0,\ g/cm^3, \qquad (3)$$

unde $C_0$ — conținutul de oxid, % (greutate), termenul liber reprezentînd greutatea specifică a aluminiului ($\gamma_{Al} = 2{,}69 - 2{,}71\ g/cm^3$).

Variația *densității relative* (fig. 10 *b*) arată că porozitatea materialelor crește cu conținutul de oxid, peste 15% $Al_2O_3$ depășind 1%. Considerînd ca admisibilă o porozitate de 2%, numai materialele cu maximum 20—25% $Al_2O_3$ corespund acestei condiții.

*Coeficientul de dilatare liniară* (fig. 11, curba *1*) scade puternic cu conținutul de oxid conform relației

$$\alpha_{20-300°C} = (28{,}5 - 0{,}3 \cdot C_0) \cdot 10^{-6},\ cm/cm.°C, \qquad (4)$$

unde $C_0$ — conținutul de oxid, % (greutate), avînd în general valori mai mari decît la materialele tip SAP (fig. 11, curba *2*).

Valorile coeficientului de dilatare cresc cu temperatura (tabela 9), cu atît mai mult cu cît conținutul de oxid este mai redus. Materialele cu peste 30—35% $Al_2O_3$ au coeficienți de dilatare foarte reduși și practic constanți pînă la 500°C.

*Tabela 9*

**Valorile coeficienților medii de dilatare liniară (în diverse intervale de temperaturi) ai materialelor A**

| Materialul | $\alpha.10^{-6}$, cm/cm.°C, în intervalele de temperatură, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 20—100 | 20—200 | 20—300 | 20—400 | 20—500 |
| A6 | 24,3 | 26,2 | 26,2 | 26,5 | 27,6 |
| A14 | 22,8 | 23,1 | 24,1 | 24,8 | 25,7 |
| A25 | 21,5 | 22,6 | 21,7 | 21,6 | 22,4 |
| A35 | 16,7 | 16,7 | 17,3 | 17,4 | 17,4 |
| A50 | 12,1 | 12,6 | 13,1 | 12,8 | 12,8 |

*Conductivitatea electrică* a materialelor A înregistrează o scădere puternică funcție de conținutul de oxid (fig. 12, curba *1*) mult mai accentuată decît la materialele tip SAP (fig. 12, curba *2*), ceea ce demonstrează că influența filmelor groase și continue de oxid este mai puternică decît efectul de barieră al limitelor de grăunte. La conținuturi mari de oxid valorile conductivității celor două tipuri de materiale tind să se egaleze.

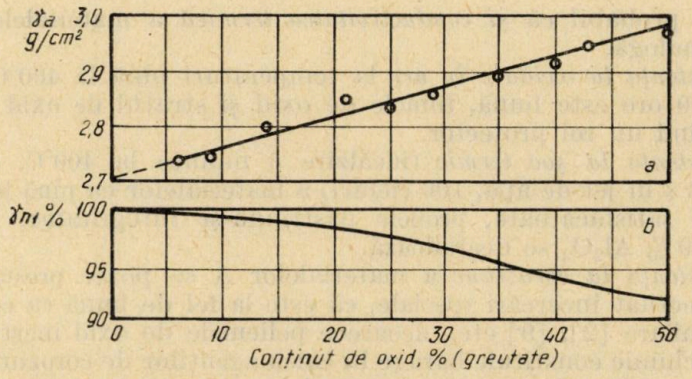



Fig. 10. — Variația densității aparente (*a*) și relative (*b*) ale materialelor A funcție de conținutul de oxid.

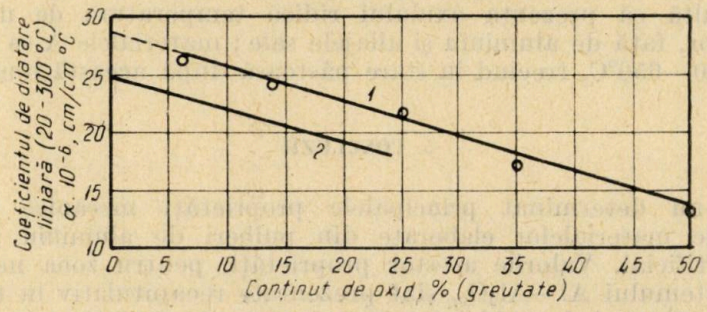



Fig. 11. — Variația coeficientului mediu de dilatare liniară (20—300°C) funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A ; *2* — materiale tip SAP [9].

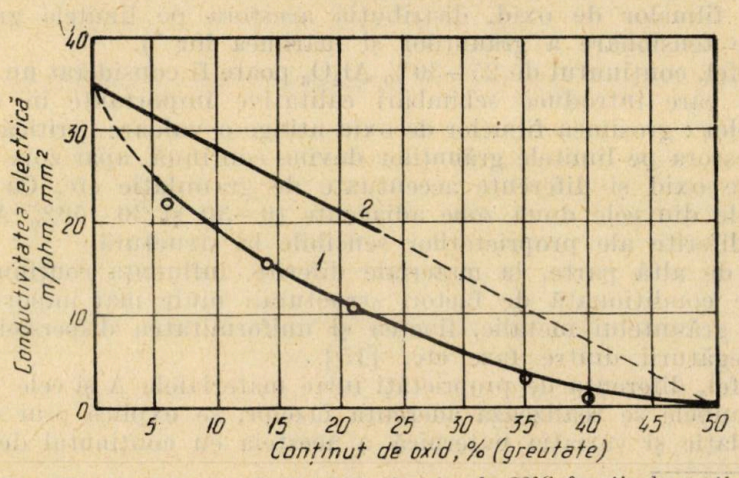



Fig. 12. — Variația conductivității electrice la 20°C funcție de conținutul de oxid pentru : *1* — materiale A, *2* — materiale tip SAP [9].

Este probabil că *și conductivitatea termică* a materialelor A are o variație analogă.

*Rezistența la oxidare în aer* la temperaturi pînă la 400°C și durate pînă la 100 ore este bună, filmele de oxid și stratul de oxid superficial format avînd un rol protector.

*Rezistența la șoc termic* (încălzire 5 minute la 400°C, urmată de răcire 2—3 s în jet de apă, 100 cicluri) a materialelor cu pînă la 20—25% $Al_2O_3$ este satisfăcătoare, probele păstrîndu-și integritatea. Materialele cu peste 30% $Al_2O_3$ se degradează.

*Rezistența la coroziune* a materialelor A se poate presupune, deși nu s-au efectuat încercări speciale, că este la fel de bună ca cea a materialelor similare [2], [9] etc., deoarece peliculele de oxid inert din punct de vedere chimic constituie bariere în calea agenților de coroziune.

*Temperatura de topire* a materialelor A este aparent mărită față de aluminiu, datorită filmelor de oxid care constituie un înveliș solid pentru particulele de aluminiu topite la temperaturi peste 650°C.

Rezultă că prezența oxidului ridică temperatura de utilizare a materialelor, față de aluminiu și aliajele sale ; materialele A se pot folosi pînă la 600—650°C, trecînd în stare păstoasă după această temperatură.

## 5. CONCLUZII

*a*) S-au determinat principalele proprietăți mecanice și fizico-chimice ale materialelor elaborate din pulberi de aluminiu atomizate oxidate artificial. Valorile acestor proprietăți, pentru zona metaloceramică a sistemului Al—$Al_2O_3$, sînt prezentate recapitulativ în tabela 10.

*b*) Conținutul de oxid influențează puternic variația proprietăților, precum și comportarea materialelor la cald. El nu acționează însă direct, ci prin intermediul factorilor structurali variabili funcție de valoarea sa : grosimea filmelor de oxid, distribuția acestora pe limitele grăunților, starea de tensionare a grăunților și mărimea lor *).

Astfel, conținutul de 25—30% $Al_2O_3$ poate fi considerat un conținut „limită", care introduce schimbări calitative importante în structura materialelor : grosimea filmelor de oxid atinge o valoare „critică", distribuția acestora pe limitele grăunților devine continuă, apar zone de aglomerări de oxid și diferențe accentuate de granulație etc. Ca urmare, materialele din cele două zone adiacente (0—30 și 30—50% $Al_2O_3$) au variații diferite ale proprietăților sensibile la structură.

Pe de altă parte, la materiale diferite, influența conținutului de oxid este condiționată de factori structurali mult mai importanți, ca mărimea grăuntelui metalic, finețea și uniformitatea dispersiei fazelor, natura legăturii dintre faze etc. [15].

Astfel, diferența de proprietăți între materialele A și cele tip SAP, deși la ambele se realizează aderența fazelor, se explică prin diferența de granulație și variația puternică a acesteia cu conținutul de oxid la

*) Legătura dintre structura și proprietățile materialelor elaborate din pulberi oxidate artificial va face obiectul unui articol ulterior.

*Tabela 10*)*

**Proprietăţile mecanice şi fizice ale materialelor A6—A50**

| Proprietatea | | Materialul | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | A 6 | A 9 | A 14 | A 21 | A 25 | A 29 | A 35 | A 40 | A 43 | A 50 |
| *HB* kgf/mm² | | 32—36 | 34—40 | 45—50 | 58—62 | 60—65 | 67—70 | 78—86 | 90—95 | 90—95 | 100—110 |
| *HB* kgf/mm² după încălzire 100 ore la temperatura, °C | 300 | 31—33 | — | 45—48 | — | 60—65 | 67—70 | 78—83 | -- | — | 100—110 |
| | 450 | 27—29 | — | 42—45 | — | 60—65 | 67—70 | 78—83 | — | — | 100—110 |
| $\sigma_r$ kgf/mm² | | 13—15 | 13—16 | 17—19 | 19—21 | 22—25 | 20—23 | 10—14 | 11—14 | 9—12 | 5—7 |
| $\delta_r$ % | | 22—24 | 19—21 | 16—18 | 12—14 | 9—12 | 8—10 | 5— 8 | 4— 7 | 5— 7 | 5—7 |
| $\sigma_r$ kgf/mm² după încălzire 100 ore la temperatura, °C | 300 | 10—14 | — | 16—19 | — | 22—27 | — | — | — | — | — |
| | 450 | 9—12 | — | 15—17 | — | 19—22 | — | — | — | — | — |
| $\delta_r$ % după încălzire 100 ore la temperatura, °C | 300 | 21—24 | — | 16—19 | — | 10—12 | — | — | — | — | — |
| | 450 | 22—25 | — | 15—18 | — | 9—13 | — | — | — | — | — |
| $\sigma_r$ kgf/mm² la temperatura, °C | 300 | 3,8 | — | 7,2 | — | 10,7 | — | — | — | — | — |
| | 450 | 2,0 | — | 4,0 | — | 6,2 | — | — | — | — | — |
| $\delta_r$ % la temperatura, °C | 300 | 21,0 | — | 14,4 | — | 7,5 | — | — | — | — | — |
| | 450 | 18,0 | — | 12,0 | — | 5,0 | — | — | — | — | — |
| $\sigma_{0,2}$ kgf/mm² | | 7,9 | 9—11 | 12—14 | 13—15 | 13—16 | 12—14 | 8—11 | 6—9 | 5—8 | 2—3 |
| $\sigma_{0,2}$ kgf/mm² la temperatura, °C | 300 | 3,0 | — | 6,2 | — | 9,0 | — | — | — | — | — |
| | 450 | 1,5 | — | 3,5 | — | 5,7 | — | — | — | — | — |
| *E* kgf/mm² | | 6 700 | — | 6 850 | 7 000 | 7 500 | 7 650 | — | — | — | — |
| $\gamma_a$ g/cm³ | | 2,740 | 2,745 | 2,800 | 2,845 | 2,882 | 2,852 | 2,895 | 2,905 | 2,945 | 2,970 |
| $\alpha$ cm/cm. °C, 20—100°C | | 24,3 | — | 22,8 | — | 21,5 | | 16,7 | | | 12,1 |
| $\lambda_{el}$ m/ohm.mm | | 20—23 | — | 12—16,5 | 9,2—13,0 | 8—12 | — | 2—4 | — | 0,8—1,1 | 0,1—0,25 |

*) Tabela recapitulativă

ultimele ; superioritatea materialelor A față de amestecurile mecanice se datorește în primul rînd aderenței dintre faze și uniformității dispersiei fazei ceramice.

În sfîrșit, superioritatea materialelor A cu 15—25% $Al_2O_3$ în ceea ce privește rezistența față de produsele din pulberi atomizate fine cu conținut redus de oxid și egalarea proprietăților materialelor din pulberi lamelare foarte fine cu conținut redus de oxid este o dovadă a faptului că diferența mare de conținut de fază refractară poate echilibra diferența de granulație, atunci cînd celelalte condiții structurale sînt realizate. Această constatare nu este însă valabilă în ceea ce privește plasticitatea, care este mult mai puternic alterată de creșterea conținutului de oxid decît de micșorarea granulației. Din această cauză materialele A cu rezistență optimă (la 15—25% $Al_2O_3$) au plasticitate inferioară produselor din pulberi atomizate fine și chiar lamelare foarte fine cu conținut redus de oxid.

*c*) Materialele elaborate au bună stabilitate structurală pînă la 450°C, recristalizarea colectivă fiind total împiedicată de filmele de oxid, chiar la conținuturi minime. Ca urmare, caracteristicile mecanice ale materialelor sînt în mică măsură alterate prin încălzire de lungă durată la această temperatură.

*d*) Materialele A pot suporta solicitări de scurtă durată pînă la 300°C, la o valoare a sarcinii sub jumătatea rezistenței la temperatura ambiantă.

*e*) Toate materialele au greutate specifică sub 3 g/cm$^3$, intrînd în categoria materialelor ușoare.

*f*) Ansamblul de proprietăți optime îl posedă materialele cu 20—30% $Al_2O_3$. Din tabela 11, în care se prezintă comparativ (%) valorile proprietăților materialului A25 cu cele ale unor materiale similare reprezentative, rezultă :

— din punct de vedere al caracteristicilor de rezistență la temperatura ambiantă, materialul A25 este *net superior* aluminiului, amestecurilor mecanice, materialelor A6 și MD105, *echivalent* cu SAP930 *și inferior* avionalului ;

— din punct de vedere al caracteristicilor de rezistență după încălzire de lungă durată și la temperaturi ridicate, comparația de mai sus rămîne valabilă, cu deosebire că materialul A25 devine *echivalent* și *chiar superior* avionalului la temperaturi peste 300°C ;

— din punct de vedere al plasticității, materialul A25 este *inferior* tuturor celorlalte, în orice condiții, fiind mai apropiat de SAP930, AM1 și avional.

*g*) Performanța materialelor A o constituie apropierea, la 20—30% $Al_2O_3$, de proprietățile materialelor tip SAP cu 6—8% $Al_2O_3$, la o plasticitate mai redusă (60%) și egalarea caracteristicilor avionalului la temperaturi peste 300°C.

Domeniile de utilizare a materialelor A sînt funcții de proprietățile lor.

Materialele cu 6—15% $Al_2O_3$, datorită stabilității structurale și rezistenței la oxidare, sînt indicate pentru carcase termorezistente (autovehicule de mare viteză, avioane), schimbătoare de căldură, piese de

etanșare, supape de aer cald etc. în construcția de mașini termice, piese pentru utilaj chimic etc.

Materialele cu 15—25% $Al_2O_3$, avînd rezistență bună pînă la 300°C și coeficient de dilatare redus, pot fi folosite, în limitele permise de caracteristicile lor mecanice, pentru pistoane, piese mobile, palete, discuri etc. în construcția de automobile, mașini termice etc.

*Tabela 11*

**Valorile proprietăților materialului A25.% față de cele ale unor materiale similare**

| Proprietatea | | | Valoarea proprietății, % (cifre rotunde medii) din cea pentru | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Al 99,5% recopt | A6 | MD105 | SAP930 | AM1 | Avional călit |
| La temperatura ambiantă | | $HB$ | 300 | 200 | — | 100 | 110 | 50 |
| | | $\sigma_r$ | 250 | 170 | 140 | 100 | 160 | 50 |
| | | $\delta_r$ | 30 | 50 | 35 | 60 | 80 | 70 |
| | | $\sigma_{0,2}$ | 350 | 180 | — | 100 | — | 45 |
| | | $E$ | 120 | 110 | — | 110 | — | — |
| La temperatura ambiantă după încălzire de 100 ore la temperatura | 300°C | $HB$ | — | 200 | — | — | — | — |
| | | $\sigma_r$ | — | 190 | — | — | — | — |
| | | $\delta_r$ | — | 50 | — | — | — | — |
| | 450°C | $HB$ | 300 | 220 | — | — | 125 | 110**) |
| | | $\sigma_r$ | 300 | 210 | — | — | 180 | 100**) |
| | | $\delta_r$ | 30 | 50 | — | — | 85 | 75**) |
| La 300°C | | $\sigma_r$ | 600 | 280 | — | 95 | — | 110***) |
| | | $\delta_r$ | 10 | 50 | — | 50 | — | — |
| | | $\sigma_{0,2}$ | 850 | 230 | — | 80 | — | 130***) |
| La 450°C | | $\sigma_r$ | — | 310 | 100*) | 90 | — | 300***) |
| | | $\delta_r$ | — | 25 | 20*) | 80 | — | — |
| | | $\sigma_{0,2}$ | 500 | 390 | — | 80 | — | 300***) |
| Proprietăți fizice | | $\gamma$ | 105 | 103 | — | 101 | — | — |
| | | $\alpha$ (20—100°C) | 90 | 90 | — | 95 | — | 100 |
| | | $\lambda_{el}$, la 20°C | 30 | 50 | — | 35 | — | 50 |

*) La 400°C.
**) 24 ore la 400°C.
***) Încălzire 30 zile la temperatura de încercare.

În sfîrșit, materialele cu 25—50% $Al_2O_3$ pot fi utilizate în domeniile în care sînt necesare stabilitate structurală pînă la 500—600°C, rezistență bună la oxidare și coeficient de dilatare redus și constant cu temperatura.

Indicarea acestor domenii este generală; precizarea domeniilor restrînse optime de utilizare a materialelor necesită experimentarea în fază pilot, urmată de încercarea materialelor în ansamblul funcțional respectiv și în condiții reale de lucru.

*Primită la redacție la data de 27 septembrie 1962*

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al—$Al_2O_3$, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ИСКУССТВЕННО ОКИСЛЕННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

## РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты лабораторных исследований главных механических и физико-химических свойств материалов из металлокерамической области системы Al—$Al_2O_3$, изготовленных из высокодисперсного порошка статистическим средним диаметром 50$\mu$.

Окисление порошка до максимального содержания $Al_2O_3$ 50% (по весу) осуществлялось путем химической обработки разбавленными растворами NaOH с последующей термической обработкой до $\gamma$ $Al_2O_3$; материалы были изготовлены холодным прессованием, горячим прессованием, повторным горячим прессованием и термической обработкой.

Изменение свойств в зависимости от содержания окиси представлены по сравнению со сходными материалами и с некоторыми сплавами алюминия самых часто используемых типов.

Механические свойства были изучены при температуре окружающей среды в горячем состоянии (300 и 450°C) и при температуре окружающей среды после 100-часового нагрева при различных температурах; представлены изменения HB; $\sigma_r$; $\delta_r$; $\sigma_{0,2}$ и $E$ в зависимости от содержания окиси.

Из физических свойств были определены $\gamma_a$, $\gamma_r$, $\alpha$, $\lambda$, а также сопротивление окислению к термическому удару.

Был сделан вывод, что наилучшее сочетание свойств имеют материалы с 25% $Al_2O_3$, которые близки продуктам типа САП с 6—8% $Al_2O_3$ (при 60% пластичности) и авионалу выше 300°C.

Изготовленные материалы могут быть использованы в различных областях после полупромышленного испытания и проверки в реальных условиях работы.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура материалов, изготовленных из искусственно окисленного порошка с 25% $Al_2O_3$ (*a*) и 43% $Al_2O_3$ (*b*). × 100.

Рис. 2. — Микрообразцы для испытания на растяжение (*a*) и параллелепипедные (*b*).

Рис. 3. — Изменение твердости по Бринеллю при температуре окружающей среды в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [10], [11].

Рис. 4. — Изменение твердости по Бринеллю при температуре окружающей среды в зависимости от температуры нагрева продолжительностью 100 часов для материалов А и материалов из пластинчатых тонких порошков [2].

Рис. 5. — Изменение твердости по Бринеллю при температуре окружающей среды в зависимости от температуры нагрева продолжительностью 100 часов, для материалов типа А и некоторых сплавов алюминия [2]: - - - сплав Y после закалки; -·-·-·-2618-T61 ; ·-·-·-·-X2219-T9.

Рис. 6. — Изменение временного сопротивления разрыву при температуре окружающей среды в зависимости от содержания окиси для; *1* — материалов типа А; *2* — материалов из пластинчатого тонкого порошка, искусственно окисленного во влажном воздухе [10], [11]; *3* — материалов типа САП [10], [11].

Рис. 7. — Изменение удлинения при разрыве при температуре окружающей среды в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [10], [11].

Рис. 8. — Изменение предела текучести $\sigma_{0,2}$ при температуре окружающей среды в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [13].

Рис. 9. — Изменение продольного модуля упругости при температуре окружающей среды в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [10], [14].

Рис. 10. — Изменение кажущейся плотности (*a*) и относительной плотности (*b*) для материалов типа А в зависимости от содержания окиси.

Рис. 11. — Изменение среднего коэффициента линейного расширения (20—300°С) в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [9].

Рис. 12. — Изменение электропроводности при 20°С в зависимости от содержания окиси для: *1* — материалов типа А; *2* — материалов типа САП [9].

## ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX MÉTALLO-CÉRAMIQUES DU SYSTÈME Al—$Al_2O_3$, ÉLABORÉS AVEC DES POUDRES ATOMISÉES, OXYDÉES ARTIFICIELLEMENT

### RÉSUMÉ

L'auteur présente l'étude de laboratoire des principales propriétés mécaniques et physico-chimiques de matériaux, appartenant à la zone métallo-céramique du système Al—$Al_2O_3$, élaborés en partant d'une poudre atomisée d'un diamètre statistique moyen de 50 $\mu$.

L'oxydation de cette poudre jusqu'à une teneur maximum de 50% d'$Al_2O_3$ (en poids) a été réalisée par une attaque avec des solutions diluées de NaOH, suivie d'un traitement thermique, jusqu'à l'obtention de $\gamma$ $Al_2O_3$ ; les matériaux ont été élaborés par pressage à froid, pressage à chaud, repressage à chaud et traitement thermique.

La variation des propriétés avec le contenu d'oxyde est présentée par comparaison avec des matériaux similaires et des alliages usuels d'aluminium.

Les propriétés mécaniques ont été étudiées à la température ambiante, à chaud (300 et 450°C) et à la température ambiante après cent heures de chauffage à diverses températures. L'auteur présente la variation, avec le contenu d'oxyde, des $HB$, $\sigma_r$, $\delta_r$, $\sigma_{0.2}$ et $E$.

Parmi les propriétés physiques, il a déterminé $\gamma_a$, $\gamma_r$, $\alpha$ et $\lambda$ ainsi que la résistance à l'oxydation et au choc thermique.

Il conclut que l'association optimum de propriétés est celle des matériaux contenant 25% d'$Al_2O_3$, qui sont rapprochés des produits du type SAP à 6—8% d'$Al_2O_3$ (à 60% de plasticité) et de l'avional au-delà de 300°C.

Après avoir été essayés en phase pilote ainsi que dans des conditions de travail réelles, dit l'auteur, ces matériaux pourront être utilisés dans des domaines variés.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructures de matériaux élaborés avec de la poudre oxydée artificiellement, contenant 25% d'$Al_2O_3$ (*a*) et 43% d'$Al_2O_3$ (*b*). × 100.

Fig. 2. — Microéprouvettes de traction (*a*) et paralélépipédiques (*b*).

Fig. 3. — Variation de la dureté Brinell à la température ambiante, fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [10], [11].

Fig. 4. — Variation de la dureté Brinell à la température ambiante, fonction de la température de chauffage pendant 100 heures, pour des matériaux A et des produits obtenus des poudres lamellaires fines [2].

Fig. 5. — Variation de la dureté Brinell à la température ambiante, fonction de la température de chauffage pendant 100 heures, pour des matériaux A et des alliages d'aluminium [2] : - - - alliage Y trempé ; -------2618—T61 ; ------- X 2219—T9.

Fig. 6. — Variation de la résistance de rupture à la traction, à la température ambiante, fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux en fine poudre lamellaire oxydée artificiellement dans l'air humide [10], [11] ; *3* — matériaux du type SAP [10], [11].

Fig. 7. — Variation de l'allongement à la rupture par traction, à la température ambiante, fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [10], [11].

Fig. 8. — Variation de la limite d'écoulement $\sigma_{0,2}$ à la température ambiante, fonction du contenu d'oxyde pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [13].

Fig. 9. — Variation du module d'élasticité longitudinal à la température ambiante, fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [10], [14].

Fig. 10. — Variation de la densité apparente (*a*) et relative (*b*) des matériaux A, fonction du contenu d'oxyde.

Fig. 11. — Variation du coefficient moyen de dilatation linéaire (20—300°C), fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [9].

Fig. 12. — Variation de la conductivité électrique à 20°C, fonction du contenu d'oxyde, pour : *1* — matériaux A ; *2* — matériaux du type SAP [9].

## BIBLIOGRAFIE


1. R. IRMANN, Metallurgia italiana, *8*, 607—611 (1957).
2. L. P. LYLE, Materials and Methods, *4*, 106—111 (1956).
3. F. V. LENEL, A. B. BACKENSTO, M. V. ROSE, Journal of Metals, *1*, 117—124 şi 124—130 (1957).
4. J. HERENGUEL, J. BOGHEN, Revue de Métallurgie, *4*, 265—277 (1954).
5. В. А. ШЕЛАМОВ, Известия высших учебных заведений, Цветная металлургия, *1* (1961).
6. Г. К. ЛЬВОВ, Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып. III, Изд. АН УССР, Киев, 97—107 .1956.
7. E. GREGORY, N. J. GRANT, Transactions AIME, **200**, 247—252 (1954).
8. , * , GOST, *5592* (1950).
9. E. A. BLOCH, Metallurgical Reviews, **6**, *22*, 193—239 (1961).
10. R. IRMANN, Congrès International de l'aluminium, Paris, 347—358 (1954).
11. W. H. DOYLE, Sheet Metal Industries, *344*, 889—898 (1955).
12. N. J. GRANT, O. PRESTON, Journal of Metals, *3*, 349—357 (1957).
13. R. IRMANN, Revue de l'aluminium, *179*, 269—275 (1951).
14. R. DE FLEURY, Revue de l'aluminium, *188*, 183—185 (1952).
15. I. OPRESCU, A. PROTOPOPESCU, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, 569—586 (1960).

# STUDIUL UNUI TRADUCTOR SPECTRO-FOTOMETRIC PENTRU REGLAREA AUTOMATĂ A CONSUMULUI DE XANTAT ÎN INSTALAŢIILE DE FLOTAŢIE*)

DE

M. GURAN

Automatizarea proceselor de producţie este una din tendinţele de bază ale dezvoltării tehnicii actuale, mijloc foarte important pentru ridicarea progresului tehnic, pentru asigurarea unui ritm înalt de creştere a productivităţii muncii, pentru reducerea preţului de cost şi îmbunătăţirea calităţii produselor.

Reglarea automată a consumului de reactivi la instalaţiile de flotaţie asigură respectarea condiţiilor optime ale procesului de lucru, ceea ce face să crească atît indicii tehnologici cît şi productivitatea muncii.

O deosebită importanţă prezintă problemele privind mărirea indicilor de îmbogăţire şi de selectivitate a flotaţiei precum şi reducerea în cît mai mare măsură a pierderilor de minerale utile.

Rezolvarea acestor probleme se realizează pe baza perfecţionării schemelor tehnologice şi prin introducerea largă a mecanizării şi automatizării proceselor. Istoria dezvoltării procesului de flotaţie arată că s-a acordat cel mai mult timp, mijloace şi atenţie studiului elaborării regimului optim de reactivi cum şi dozării uniforme a lor, astfel încît să se asigure o flotaţie completă şi selectivă a substanţei utile.

Cu ajutorul reactivilor de flotaţie se poate stabili modul acţiunii reciproce dintre suprafeţele particulelor de substanţă minerală utilă şi bulele de aer şi se pot regla fenomenele fizico-chimice care au loc în tulbureala de flotaţie : reacţiile de oxido-reducere, schimbul de ioni, adsorpţia şi desorpţia etc. Controlul regimului de reactivi este un factor deosebit de important atît pentru studii teoretice, cît şi pentru practica flotaţiei.

*) Din lucrarea de dizertaţie : *Studiul traductorilor fizico-chimici pentru controlul automat al concentraţiei reziduale a ionilor de xantogenat în tulbureala de flotaţie*, efectuată la Institutul de metale neferoase din Moscova sub îndrumarea conducătorilor ştiinţifici prof. dr. S. I. Polkin şi conf. G. A. Han.

Cu toate acestea, metodele de control ale compoziției chimice a tulburelilor de flotație, în special a reziduurilor de reactivi din aceste medii nu au fost încă elaborate, ceea ce îngreunează stabilirea regimului optim de reactivi.

Dintre reactivii de flotație cea mai mare însemnătate o au colectorii, a căror adsorbție la suprafața mineralului este legată de proprietatea ce o au de a înlocui moleculele de apă, mărind hidrofobia particulelor minerale. Xantogenații sînt colectorii principali în cazul flotației minereurilor neferoase. Cercetători de mare autoritate în domeniul procesului de flotație Plaxin, Goden, Mitrofanov, Bogdanov și alții au arătat în lucrările lor că, concentrația optimă a ionilor de xantogenat sau consumul optim de xantogenat în tulburelile de flotație au un rol hotărîtor pentru efectuarea cu indici maximi a procesului de flotație.

În prezent, studiile urmează două orientări în automatizarea reglării consumului de reactivi :

1 — proporțional cu cantitatea de minereu prelucrată ;

2 — în funcție de concentrația reziduală a reactivilor de flotație din tulbureală.

Dozarea reactivilor proporțional cu cantitatea minereului prelucrat nu poate asigura menținerea concentrației optime a reactivilor de flotație în tulbureală. Aceasta se explică prin faptul că consumul optim al reactivilor de flotație este în funcție de o serie de factori cum sînt : densitatea tulburelii, mărimea suprafeței particulelor, proprietățile fizico-chimice ale mineralelor, compoziția chimică a apei, temperatura tulburelii, aerația tulburelii etc.

Automatizarea reglării consumului de reactivi reclamă un nivel înalt al dezvoltării tuturor mijloacelor de control, măsură, înregistrare, transmisie. Dintre acestea, o atenție deosebită o prezintă problema studiului traductorilor fără de care nu este posibilă dozarea rațională a reactivilor de flotație.

Prezenta lucrare este consacrată studiului traductorilor spectrofotometrici pentru controlul automat al concentrației reziduale a ionilor de xantogenat din tulbureala de flotație.

Radiația spectrelor permite să se obțină caracteristicile principale ale substanței, valorile nivelelor de energie de diferit gen, care determină în mare măsură comportarea substanței în procesele chimice și fizice.

Metodele spectroscopice pot fi folosite pentru determinarea căldurii reacțiilor, printre care și pentru acelea al căror studiu nu poate fi efectuat prin metode chimice sau este greu de efectuat. Una din utilitățile practice mai importante a metodelor spectroscopice este analiza spectrală a compoziției chimice a substanței. Analiza spectrală se bazează pe faptul că fiecare atom, moleculă sau ion dă frecvențe caracteristice în spectru de radiație (spectrul de emisie), în spectrul de absorbție sau în spectrul de dispersie combinată.

Analiza moleculară spectrală găsește o aplicabilitate tot mai mare pentru analiza substanțelor organice și în primul rînd a hidrocarburilor, coloranților, uleiurilor și altor produse industriale.

Spectrul de absorbție a substanței se identifică după schimbarea mărimii absolute a fluxului de lumină, ce trece prin substanța care absoarbe în funcție de lungimea de undă.

Pentru soluțiile diluate se aplică legea lui Ber-Lambert : adsorbția fascicolului de lumină ce cade pe substanța analizată este proporțională cu numărul moleculelor adsorbante ($n$) din calea fasciculului

$$\lg \frac{I_0}{I} = nK_\lambda ,$$

în care $I_0$ — intensitatea luminii care cade pe substanța de analizat cu lungimea de undă $\lambda$,

$I$ — intensitatea luminii, care a trecut prin substanță,

$K$ — coeficientul de absorbție a substanței.

În cazul temperaturii constante, $n$ este proporțional cu $Cd$, în care $c$ este concentrația particulelor care absorb lumina, într-o cuvă cu grosimea stratului $d$ ; de aici

$$\lg \frac{I_0}{I} = K_\lambda Cd = D,$$

$D$ — densitatea optică.

În primul rînd s-au studiat spectrele de absorbție a soluțiilor de xantogenat la diferite concentrații [1]. Totodată a fost studiată influența ionilor străini cum sînt cei de cian, ulei de pin, sodă, sulfură de sodiu, silicat de sodiu etc. asupra spectrelor de absorbție a xantogenatului. Spectrele au fost efectuate la un spectrofotometru automat construit pe baza monocomatorului „SF-4" de construcție sovietică. Metoda spectrofotometrică de măsurare a concentrației ionilor de xantogenat în soluție se bazează pe determinarea absorbției de către soluție a luminii cu lungimea de undă de aproximativ $\lambda \cong 3\,000$ Å. După cum arată cercetările noastre, în acest domeniu, spectrul de absorbție a xantogenatului nu este influențat de absorbțiile altor ioni existenți în soluție, așa încît absorbția de lumină în soluție este în funcție de cantitatea de xantogenat dizolvată (fig. 1 și fig. 2).

Determinînd logaritmul raportului dintre intensitatea fasciculului de lumină $I_{et}$ care trece prin soluția etalon, și intensitatea fascicolului de lumină $I_k$ care trece prin soluția controlată, aflată în cuve de aceeași grosime, se poate obține diferența concentrațiilor din soluții :

$$\lg \frac{I_{et}}{I_k} = K_\lambda \, d(C_k - C_{et}).$$

Pe această bază, care a fost confirmată prin spectrele obținute ale soluțiilor de xantogenat, s-a conceput și elaborat o machetă a unui analizator spectral pentru controlul automat al concentrației reziduale a ionilor de xantogenat în atelierul laboratorului optic al INEOS. AS— U.R.S.S.

Sistemul automat, elaborat și experimentat are structura din figura 3. Acest sistem, este închis și lucrează în felul următor : cu ajutorul

unui filtru (*2*) și prin intermediul unei pompe de vacuum (*3*) se absoarbe în mod continuu soluție din celula de flotație fixată pentru analiză. Această soluție se introduce într-un rezervor cu agitator (*4*). La începutul fiecărui

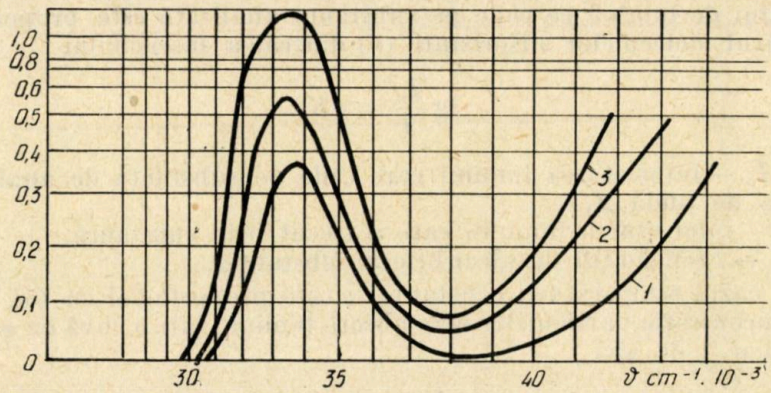



Fig. 1. — Spectrele de absorbție ale xantatului etilic de K.
*1* — 8,3 mg/l $C_2H_5OCSSK$; *2* — 16,6 mg/l $C_2H_5$ OCSSK; *3* — 33,5 mg/l $C_2H_5OCSSK$.

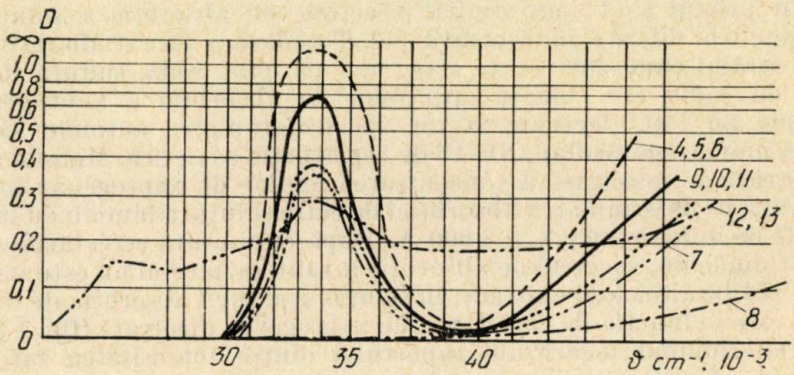



Fig. 2. — Spectrele de absorbție ale xantatului etilic de K în prezența altor reactivi.
4,5,6 — 33 mg/l $C_2H_5OCSSK$ + (8,3; 16,6; 33 mg/l) KCN
7,8 — 16,6 mg/l $C_2H_5OCSSK$ + (0,33; 3,3 mg/l) $H_2SO_4$;
9,10,11 — 16,6 mg/l $C_2H_5OCSSK$ + (0,33; 0,66; 1,3 mg/l) ulei de pin;
12,13 — 16,6 mg/l $C_2H_5OCSSK$ + (8,3; 66 mg/l) $CuSO_4$.

schimb se mai pregătește și un rezervor (capacitate aproximativ 10 l) cu soluție etalon.

Atît soluția etalon cît și cea de analizat trec continuu prin chiuvetele respective ale analizatorului. Lumina de la lampa de mercur „PRK-4" (1), modulată de discul perforator (*d*), trece pe rînd prin chiuvetele cu soluții (*k*) și după monocromatizare cu filtrul respectiv (*f*) „UFS-2" a cărui grosime este de 1,5 mm și soluție saturată 2,4 dinitrofenil — hidrazon

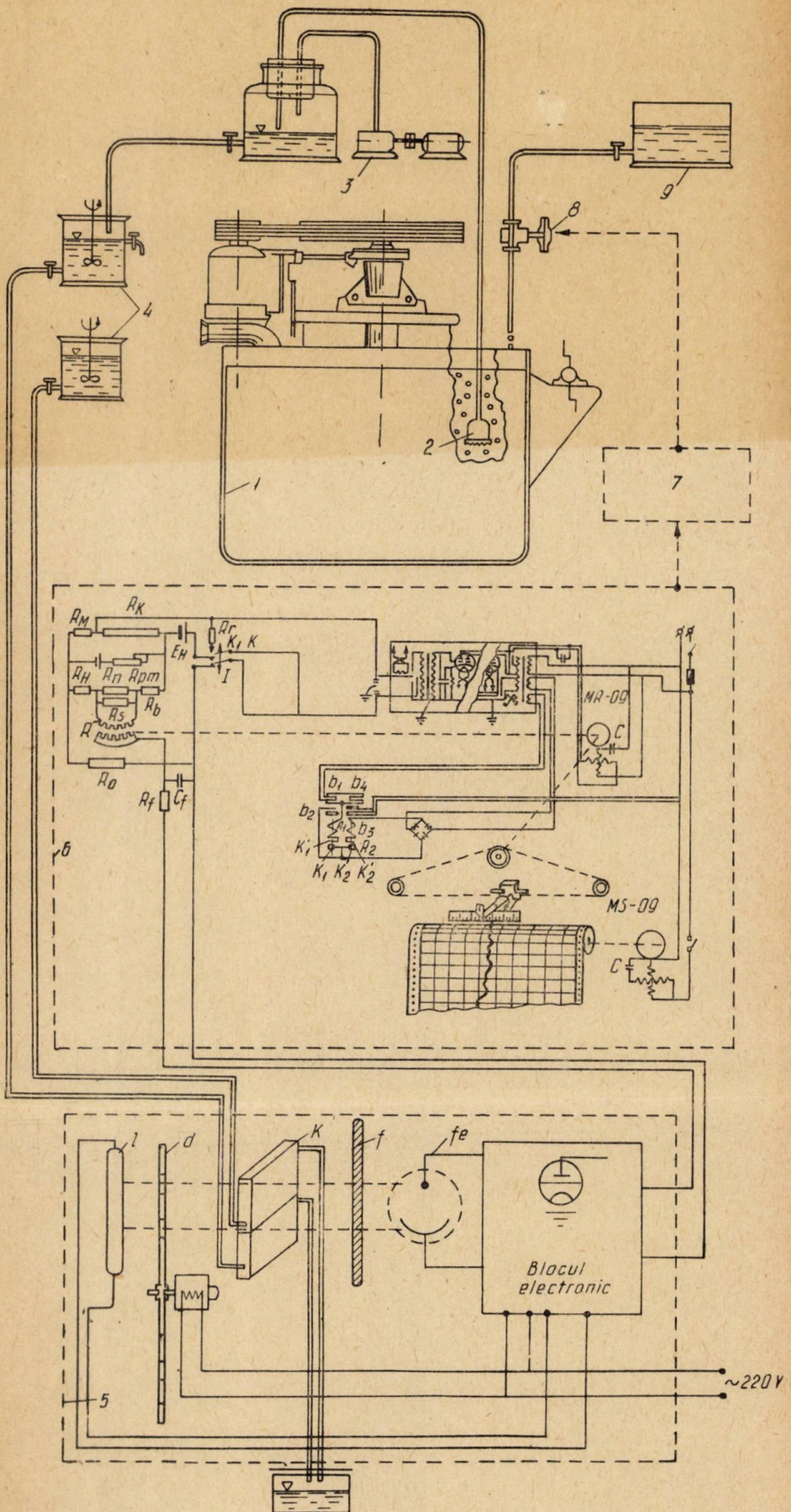



Fig. 3. — Structura sistemului automat pentru controlul și reglarea consumului de xantat în instalațiile de flotație.

*1* — celulă de flotație; *2* — filtru de sticlă nr. 4; *3* — pompă de vacuum; *4* — rezervoare (cu soluție de analizat și cu soluția etalon); *5* — analizator spectral (traductorul); *6* — potențiometrul electronic automat tip „EPP 09"; *7* — regulator pneumatic izodrom; *8* — ventil cu membrană (Element de execuție); *9* — rezervor de xantat.

propenil — ciclohexenil de cetonă în izooctan, strat 4 mm cade pe fotoelementul „STV-3" (*fe*).

Comparația dintre intensitatea fasciculelor de lumină se face după principiul diodei logaritmice în circuitul receptorului [2].

Tensiunea de ieșire a detectorului sincron (din blocul electronic) intră în potențiometru autoînregistrator EPP-09, ale cărui indicații sînt proporționale cu absorbția luminii din fasciculul de lucru.

Experiențele efectuate în mod sistematic pentru determinarea continuă a concentrației reziduale a ionilor de xantogenat au fost efectuate pe soluții și rezultatele lor au fost înregistrate pe diagrama potențiometrului „EPP-09" (6). Diagramele au arătat că o dată cu creșterea concentrației ionilor de xantogenat, crește tensiunea și că eroarea indicațiilor analizatorului este aproximativ nulă.

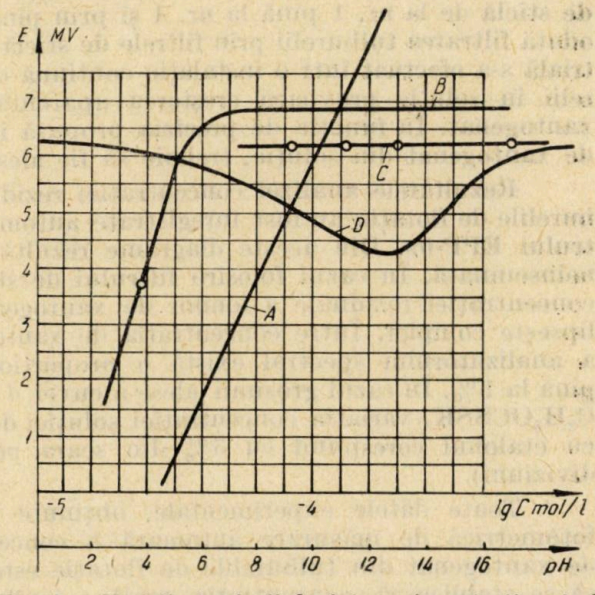



Fig. 4. — Variația tensiunii de intrare în potențiometrul electronic automat în funcție de concentrația diverșilor reactivi de flotație.

*A* — [$C_2H_5OCSSK$];
*B* — 60 g/t $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2CO_3$];
— 60 g/t $C_2H_5OCSSK$ + [$H_2SO_4$];
*C* — 50 g/t $C_2H_5OCSSK$ + [KCN];
— 50 g/t $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2S$];
— 50 g/t $C_2H_5OCSSK$ + [ulei de pin];
*D* — 50 g/t $C_2OCSSK$ + [$Cu\ SO_4$].

În cazul unei abateri de la valoarea stabilită se acționează automat prin regulatorul pneumatic izodrom (*7*), asupra ventilului cu membrană (*8*), care reglează debitul de xantat din aceeași celulă de flotație sau alta în funcție de fluxul tehnologic stabilit.

Prin încercările de laborator și industriale s-a constatat că substanțele străine cum sînt ionii de cian, uleiul de pin, silicatul de sodiu, soda, sulfura de sodiu și alți ioni nu influențează asupra preciziei măsurării concentrației reziduale a ionilor de xantogenat prin metoda fotometrică.

În prezența acizilor sau sărurilor de metale grele, care provoacă descompunerea sau adsorbția xantogenatului, instalația înregistrează concentrația reală a ionilor de xantogenat.

În a doua parte a încercărilor cu metoda elaborată s-a studiat influența tulburelei și a altor factori specifici minereului. Aceste cercetări au fost efectuate pe filtrate obținute în diverse condiții cu minereu măcinat la 65%—200 ochi/țol.

Ionii anorganici, prezenți în minereu, n-au exercitat influență asupra spectrului de absorbție a ionilor de xantogenat. Pentru studierea influ-

enței tulburelii soluției asupra preciziei determinării concentrației reziduale a ionilor de xantogenat s-a lucrat cu un filtrat, obținut prin filtrarea tulburelii printr-unul sau două strate de hîrtie de filtru, prin filtre de sticlă de la nr. 1 pînă la nr. 4 și prin pînză de filtru industrială. Totodată filtrarea tulburelii prin filtrele de sticlă și prin pînza de filtru industrială s-a efectuat într-o instalație continuă de laborator. Prezența tulburelii în soluție provoacă creșterea aparentă a concentrației ionilor de xantogenat. În funcție de precizia propusă în determinarea conținutului de xantogenat din soluție, trebuie să fie ales filtrul respectiv.

Rezultatele analizei concentrației reziduale de xantogenat din tulburelile de flotație au fost înregistrate automat pe diagrama potențiometrului EPP-09. Din aceste diagrame rezultă că influența tulburelii este neînsemnată. În cazul folosirii filtrului de sticlă nr. 4 eroarea măsurării concentrației reziduale a ionilor de xantogenat în funcție de tulbureală lipsește complet. Între concentrația de xantogenat și tensiunea de ieșire a analizatorului spectral există o proporționalitate directă cu precizie pînă la 1%. În cazul grosimii alese a cuvei $d = 7$ mm $C_{et} = 5.10^{-5}$ mol/l $C_2H_5OCSSK$, variația concentrației soluției de măsurat cu 10% în raport cu etalonul corespund cu 5% din scara potențiometrului (adică cu 5 diviziuni).

Toate datele experimentale, obținute de noi, arată că instalația fotometrică de măsurare automată a concentrației reziduale a ionilor de xantogenat din tulburelile de flotație este foarte sensibilă și permite să se stabilească concentrația reală a ionilor (fig. 4).

În concluzie s-a stabilit:

1. Instalația spectro-fotometrică poate servi, în orice condiții, drept traductor spectro-fotometric pentru controlul automat al concentrației reziduale a ionilor de xantogenat din tulbureala de flotație.

Spectrul de absorbție a xantogenatului ($\lambda = 3\,000$ Å) nu este influențat de spectrele de absorbție a ionilor de cian, ulei de pin, silicat de sodiu, sulfură de sodiu, sodă etc. Absorbția luminii de aceste tulbureli este în funcție numai de cantitatea ionilor de xantogenat.

2. În cazul prezenței în tulbureală a sulfatului de cupru, intensitatea absorbției se micșorează proporțional cu reducerea concentrației ionilor de cupru datorită formării xantogenatului de cupru greu solubil. De asemenea, în cazul altor sulfați de metale grele.

3. În mediu acid, în cazul unei valori a pH-ului mai mică de 3,5, xantogenatul se descompune în întregime, iar în cazul unei valori a pH-ului mai mare de 4,5, intensitatea absorbției a spectrului de xantogenat se apropie de valoarea normală, corespunzătoare la pH = 6.

4. Prezența tulburelii în soluție provoacă creșterea aparentă a concentrației ionilor de xantogenat. În cazul filtrației tulburelii printr-un filtru de sticlă nr. 4, eroarea determinării concentrației reziduale a ionilor de xantogenat în funcție de tulbureală se reduce la zero.

*Primită la redacție la data de 27 septembrie 1962*

# ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ РАСХОДА КСАНТОГЕНАТА ВО ФЛОТАЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

## РЕЗЮМЕ

В настоящей работе, после описания применяемых до сих пор методов для регулирования расхода реагентов во флотационных условиях, многосторонне представлен спектрофотометрический датчик: принцип работы, проведенные исследования, его выполнение и проверка в лабораторных и промышленных условиях. С помощью этого аппарата был налажен новый метод непрерывного контроля остаточной концентрации ионов, ксантогената во флотационных пульпах, дающий возможность осуществить автоматическое регулирование расхода ксантогената.

Представлена принципиальная схема автоматической системы для контроля и регулирования расхода ксантогената. В заключение статьи дается ряд предложений и рекомендации.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Абсорбционные спектры этилксантогената калия: *1* — 8,3 мг/л $C_2H_5OCSSK$; 2 — 16,6 мг/л $C_2H_5OCSSK$; *3* — 33,0 мг/л $C_2H_5OCSSK$.

Рис. 2. — Абсорбционные спектры этилксантогената калия в присутствии других реагентов: *4*, *5*, *6* — 33 мг/л $C_2H_5OCSSK$ + (8,3; 16,6; 33 мг/л) KCN; *7*, *8* — 16,6 мг/л $C_2H_5OCSSK$ + (0,33; 3,3 мг/л) $H_2SO_4$; *9*, *10*, *11* — 16,6 мг/л $C_2H_5OCSSK$ + + (0,33; 0,66; 1,3 мг/л) сосновое масло; *12*, *13* — 16,6 мг/л $C_2H_5OCSSK$ + (8,3; 66 мг/л) $CuSO_4$.

Рис. 3. — Схема автоматической системы для контроля и регулирования расхода ксантогената во флотационных установках: *1* — флотационная машина; *2* — стеклянный фильтр № 4; *3* — вакуумный насос; *4* — резервуары (с анализируемым раствором и с эталонным раствором); *5* — спектральный анализатор (датчик); *6* — автоматический электронный потенциометр типа «ЭПП 09»; *7* — пневматический изодромный регулятор; *8* — мембранный вентиль; *9* — резервуар для ксантогената.

Рис. 4. — Изменение напряжения на входе в автоматический электронный потенциометр в зависимости от концентраций ряда флотореагентов: *A* — [$C_2H_5OCSSK$]; B — 60 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2CO_3$];

— 60 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [$H_2SO_4$];

*C* — 50 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [KCN];

— 50 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2S$];

— 50 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [сосновое масло];

*D* — 50 г/т $C_2H_5OCSSK$ + [$CuSO_4$].

# ÉTUDE D'UN TRADUCTEUR SPECTRO-PHOTOMÉTRIQUE DESTINÉ AU RÉGLAGE AUTOMATIQUE DE LA CONSOMMATION DE XANTHATE DES INSTALLATIONS DE FLOTTATION


## RÉSUMÉ

Après avoir d'abord décrit les méthodes utilisées jusqu'à présent pour le réglage de la consommation de réactifs dans les installations de flottation, l'auteur présente, sous tous ses aspects, le traducteur spectro-photométrique : principe de travail, étude, réalisation et vérification aussi bien par des essais de laboratoire qu'industriels. Cet appareil a permis de mettre au point une nouvelle méthode de contrôle continu des résidus de xanthate contenus dans les eaux de flottation troubles, et de régler automatiquement la consommation de xanthate.

L'auteur présente des schémas de structure du système automatique chargé de contrôler et de régler la quantité de xanthate. Les conclusions renferment des recommandations et des propositions.


## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Spectres d'absorption du xanthate éthylique de potassium.
*1* — 8,3 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ ;
*2* — 16,6 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ ;
*3* — 33,0 mg/l de $C_2H_5OCSSK$.

Fig. 2. — Spectres d'absorption du xanthate éthylique de potassium en présence d'autres réactifs :
4 ; 5 ; 6—33 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ + (8,3 ; 16,6 ; 33 mg/l) de KCN ;
7 ; 8—16,6 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ + (0,33 ; 3,3 mg/l) de $H_2SO_4$ ;
*9* ; *10* ; *11*—16,6 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ + (0,33 ; 0,66 ; 1,3 mg/l) d'huile de pin ;
*12* ; *13* — 16,6 mg/l de $C_2H_5OCSSK$ + (8,3 ; 66 mg/l) de $CuSO_4$.

Fig. 3. — Structure du système automatique destiné au contrôle et au réglage de la consommation de xanthate dans les installations de flottation :
*1* — Cellule de flottation ;
*2* — Filtre de verre n° 4 ;
*3* — Pompe à vide ;
*4* — Réservoirs (avec la solution à analyser et avec la solution étalon).
*5* — Analyseur spectral (traducteur) ;
*6* — Potentiomètre électronique automatique, type « EPP 09 » ;
*7* — Régulateur pneumatique isodrome ;
*8* — Vanne à membrane (élément d'exécution) ;
*9* — Réservoir de xanthate.

Fig. 4. — Variation de la tension d'entrée dans le potentiomètre électroniqne automatique, en fonction de la concentration des différents réactifs de flottation :
*A* — [$C_2H_5OCSSK$] ;
*B* — 60 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2CO_3$] ;
— 60 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [$H_2SO_4$] :
*C* — 50 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [KCN] ;
— 50 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [$Na_2S$] ;
— 50 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [huile de pin] ;
*D* — 50 g/t de $C_2H_5OCSSK$ + [$CuSO_4$].

## BIBLIOGRAFIE

1. C. H. BUSCHELL, M. MALNARICH, *Reagent Control in Flotation*. Mining Engineering, *7* (1956).
2. Б. И. ДИАНОВ-КЛОКОВ, *Логарифмический фотометр для области 0,7—0,2 микрон*. ПТЕ, Приборы и техника эксперимента, *6* (1959).
3. М. ГУРАН, Г. А. ХАН, *Автоматический безконтактный метод определения остаточной концентрации ионов ксантогената в растворе*. Бюллетень ЦИИН—ЦМ, *21* (1960).
4. И. А. ПАЛИЦИНА, *Фотометрический анализатор*, Цветные металлы, *8* (1961).
5. Г. А. ХАН, М. ГУРАН, Б. И. БАУЛОВ, Б. Б. СМИРНОВ, *Испытания автоматической фотометрической установки для непрерывного измерения остаточной концентрации ионов ксантогената во флотационной пулпе*. Цветные металлы, *8* (1962).

# POSIBILITĂŢI DE ÎMBUNĂTĂŢIRE A PROCESULUI DE SEMICARBONIZARE ÎN STRAT FLUIDIZAT PENTRU NECESITĂŢILE COCSULUI METALURGIC*)

DE

D. IONESCU, A. PĂUN şi EL. DOBRESCU

Necesităţile crescînde de cocs metalurgic şi lipsa accentuată a rezervelor şi producţiei de huile cocsificabile clasice au condus la numeroase studii şi cercetări privind folosirea în acest scop şi a altor tipuri de cărbuni. În ţara noastră rezervele de huile clasice de cocs fiind foarte mici, cercetările au fost dirijate în special în direcţia folosirii cărbunilor din vestul bazinului Văii Jiului (Lupeni, Uricani şi unele straturi din Vulcan), care din punct de vedere chimico-tehnologic sînt huile de gaz şi care — în condiţii obişnuite — dau un cocs umflat, spongios, cu o rezistenţă mecanică redusă. Studiile efectuate în această direcţie au condus la elaborarea unor reţete noi, în care semicocsul intervine cu o pondere importantă (14—16%) ca degresant, obţinîndu-se astfel o ameliorare sensibilă a însuşirilor de cocsificare a acestor cărbuni. Rezultatele obţinute stau azi la baza tehnologiei de fabricare a cocsului metalurgic în uzinele cocso-chimice de la Reşiţa şi Hunedoara.

Ca urmare a celor de mai sus, a fost necesară producerea unor cantităţi importante de semicocs, realizată pînă în anul 1958—1959 în cuptoare Ab der Halden. Productivităţile reduse şi deficienţele mecanice ale acestor cuptoare au impus găsirea altor căi pentru producerea semicocsului, a cărui producţie trebuia să ţină pas cu dinamica producţiei de cocs. Studiile întreprinse în această direcţie în ţara noastră au permis soluţionarea problemei în mod eficient prin semicarbonizarea cărbunilor în pat fluidizat, problemă studiată în alte ţări numai în ultimii ani, cu excepţia Franţei.

În afară de rapoartele CERCHAR-Franţa [1] literatura prezintă în general puţine indicaţii importante asupra instalaţiilor semiindustriale sau industriale şi mai mult lucrări de laborator sau pilot. Linia cercetă-

*) Lucrare executată în cadrul Institutului de cercetări metalurgice.

rilor franceze [2] arată orientarea în sensul obţinerii cocsului de fluidizare pentru care s-a proiectat în 1959 o instalaţie industrială cu o capacitate orară de 10 t cocs anhidru [3].

În R.P.R. studiile efectuate în această direcţie în perioada 1954—1957 — iniţial într-o instalaţie pilot într-un cuptor de 300 mm ∅ şi ulterior într-un cuptor semiindustrial de 800 mm ∅ — au permis experimentarea industrială a procedeului într-un cuptor de 2 900 mm ∅ („Carbofluid") construit în 1957, completat ulterior cu alte 2 cuptoare (1959) şi în 1960—1961 cu încă 6 cuptoare care au înlocuit cele 20 cuptoare Ab der Halden, care au funcţionat la Călan pînă în anul 1960.

Instalaţia a fost concepută cît mai simplu, scopul principal şi urgent fiind fabricarea semicocsului [4], captarea şi valorificarea subproduselor [5] constituind probleme care au format obiectul unor studii ulterioare, în curs de rezolvare.

În prezent, instalaţia de semicocsificare de la Călan are o capacitate de 720 t/24 h şi este compusă din 3 baterii a cîte 3 cuptoare.

Cuptorul Carbofluid (fig. 1) este alimentat cu cărbune (—5 mm) din buncărul (*1*) în zona stratului fluidizat (*4*). Aportul caloric necesar procesului de semicarbonizare este asigurat de agentul termic de fluidizare — gazele arse — provenite din arderea gazului de furnal în focarul (*2*), diluate cu aer în spaţiul de amestec (*3*), şi de căldura degajată la oxidarea cărbunelui în strat.

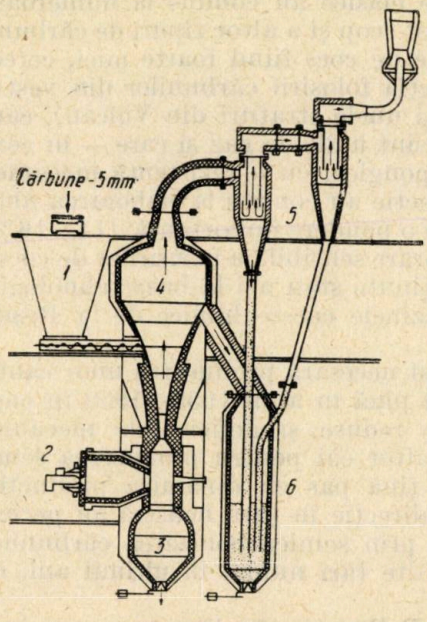



Fig. 1. — CARBOFLUID: cuptorul şi anexele de deservire. *1* — buncăr şi melc în trepte pentru alimentare; *2* — focar; *3* — spaţiu amestec; *4* — spaţiu fluidizare; *5* — cicloane; *6* — buncăr semicocs.

Semicocsul deversează în buncărul (*6*), iar subprodusele de pirogenare (vapori de gudron, apă şi gazul combustibil) în amestec cu agentul termic de fluidizare şi praful antrenat, sînt desprăfuite în cicloanele (*5*) şi trecute în instalaţia pentru captarea gudronului sau în atmosferă.

Transferul de căldură şi de masă, diluarea şi calitatea subproduselor de pirogenare, cît şi productivitatea cuptorului, sînt în funcţie de omogenitatea stratului fluidizat şi conţinutul caloric al reactanţilor (cărbune, gaze arse).

Folosirea directă în cuptoarele Carbofluid a cărbunilor cu umiditate între 8—12% şi a unui agent termic de fluidizare provenit din reactanţi de combustie nepreîncălziţi, duce în mod inevitabil la creşterea volumului instalaţiei, iar captarea, prelucrarea şi valorificarea subproduselor devine mai greoaie.

Mărirea producţiei de cocs din ţara noastră — printre altele şi prin fabricarea cocsului brichete din cărbuni necocsificabili, experimentată cu succes în ultimii

ani în țara noastră — implică creșterea producției de semicocs, care a făcut necesară intensificarea studiilor începute privind mărirea productivității cuptoarelor Carbofluid și ameliorarea procesului tehnologic, în sensul captării și valorificării subproduselor.

În această lucrare se analizează posibilitățile măririi producției de semicocs a instalației existente și a unităților prevăzute a fi construite, prin mărirea aportului caloric specific reactanților stratului fluidizat.

Semicocsul — produsul principal al degazării termice (480—550°C) a cărbunilor — se fabrică în R.P.R. din cărbuni bruni huilоși din estul bazinului Văii Jiului-Petrila, Aninoasa, Lonea etc. (PAL).

Acești cărbuni — încadrați în grupa statistică VII, cu nr. de cod 711 — se caracterizează prin :

— proporție ridicată a granulației mărunte (cca. 50% sub 10 mm) în cărbunele rezultat la exploatare ;

— posibilitatea de îmbogățire prin spălare, obținîndu-se cu randamente relativ ridicate, un cărbune cu 7—8% cenușe.

Pentru stabilirea randamentelor de semicocsificare în funcție de temperatură, s-a prelevat o probă medie de cărbune special spălat (—10 mm), livrat curent de preparația Petrila.

Proba medie a prezentat următoarele caracteristici chimico-tehnice :

*granulația* :

| mm | —1, | 1—3 | 3—5 | 5—10, | +10 |
|---|---|---|---|---|---|
| % | — 5,9 | 17,7 | 16,0 | 35,9 | 24,5 |

greutatea specifică în vrac 800 kg/m³.

| analiza tehnică la anhidru % | | analiza elementară la anhidru % | |
|---|---|---|---|
| — materii volatile . . . | 40,39 | — carbon . . . . . | 66,92 |
| — cenușă . . . . . | 8,30 | — hidrogen . . . . . | 5,04 |
| — sulf total . . . . . | 2,59 | — oxigen . . . . . | 17,00 |
| | | — azot . . . . . | 1,01 |

— putere calorică superioară, kcal/kg . . . . . 6557
— „ „ inferioară „ . . . . . 6274

*indici* : *aglutinare-cocsificare* [8]

— umflare . . . . . 1—2
— Roga . . . . . 5—20
— dilatometru K.B.S. . . . $t_i = 340°C$ ; $t_f = 45°C$ ; $\alpha_{min} = 9$ mm
— Gray-King . . . . . B—D

Randamentele de degazare termică în funcție de temperatură s-au efectuat în aparatura Gray-King (fig. 2) cu o aliură termică de 5°C/min și la o presiune în retortă de +15 mm CA. Cărbunele PAL utilizat a fost mojarat și trecut prin sita de 900 ochiuri/cm². Temperatura finală de degazare a fost menținută constantă timp de 15 minute, după care retorta a fost scoasă de sub influența temperaturii și răcită în aer.

Variația randamentelor în produse de degazare termică (gudron, apă și gaz combustibil) a cărbunilor PAL în raport cu temperatura și caracteristicile chimico-tehnice pentru semicocsurile rezultate sînt prezentate în tabela 1 și figurile 3 și 4.

Din tabela 1 şi figurile 3 şi 4 rezultă că temperatura optimă de degazare pentru cărbunii PAL este 500°C. La această temperatură mate-

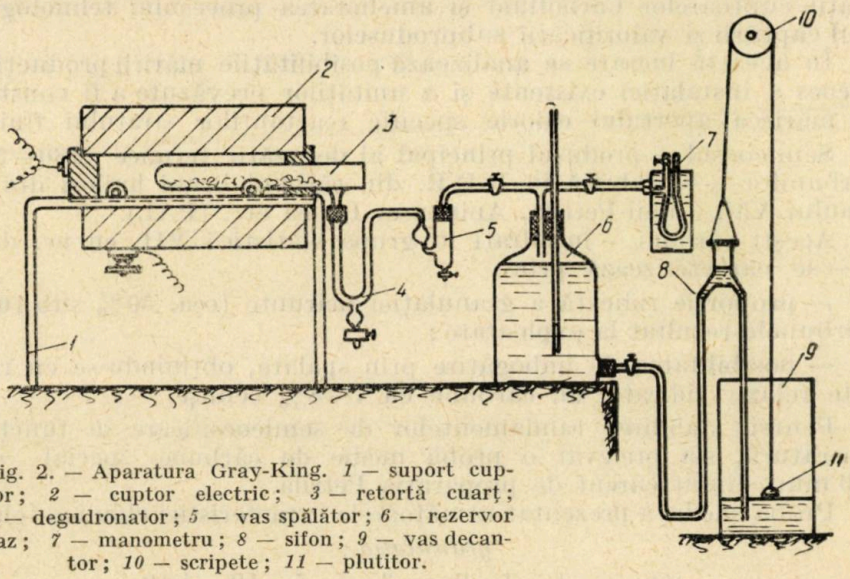



Fig. 2. — Aparatura Gray-King. *1* — suport cuptor; *2* — cuptor electric; *3* — retortă cuarţ; *4* — degudronator; *5* — vas spălător; *6* — rezervor gaz; *7* — manometru; *8* — sifon; *9* — vas decantor; *10* — scripete; *11* — plutitor.

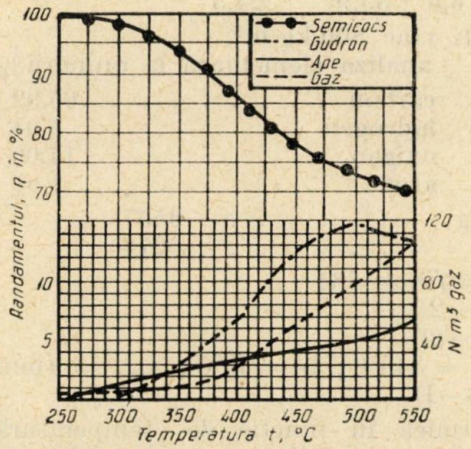



Fig. 3. — Variaţia randamentelor în semicocs, gudron, ape pirogenetice şi gaz combustibil în funcţie de temperatură.

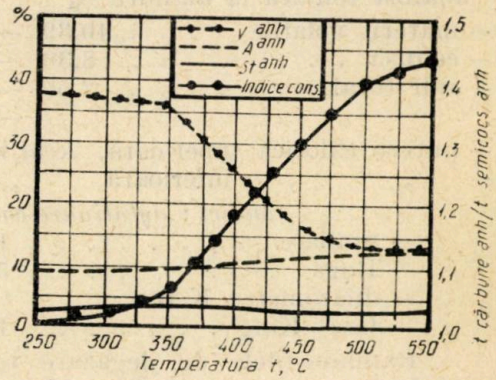



Fig. 4. — Variaţia materiilor volatile, cenuşei, sulfului total şi consumului de cărbune în funcţie de temperatură.

riile volatile se încadrează în limitele impuse semicocsului ca component al şarjei de cocsificare. Randamentul în semicocs, gudron, ape pirogenetice, gaz combustibil şi consumul de cărbune pe tona de semicocs produs se încadrează la valorile optime care conferă rentabilitatea economică de substituire a degresanţilor naturali.

*Tabela 1*

**Randamentele obținute la degazarea cărbunilor PAL în raport cu temperatura și caracteristicile analitice ale semicocsului**

| Nr. crt. | Temp. finală de degazare | Randamente Gray-King raportate la tona de cărbune anhidru | | | | | Caracteristici analitice pentru cărbune-semicocs la anhidru | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Analiza tehnică | | | Analiza elementară | | | Putere calorică | |
| | | semicocs | gudron | ape pirog. | gaz combustibil | consum cărbune | $V$ | $A$ | $S_t$ | C | H | O+N | $Q_i$ | $Q_s$ |
| | °C | % | | | $m^3N$ | $t/t_{Sx}$*) | % | | | % | | | kcal/kg | |
| 1 | 20 | — | — | — | — | cărbune | 40,39 | 8,30 | 2,59 | 66,92 | 5,04 | 18,01 | 6274 | 6557 |
| 2 | 250 | 99,72 | — | nedozabil | 3,0 | 1,003 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | 300 | 98,24 | — | 1,37 | 6,36 | 1,017 | 37,30 | 8,93 | 2,73 | 70,40 | 5,48 | 15,30 | 6728 | 7057 |
| 4 | 350 | 93,84 | 2,27 | 2,02 | 9,72 | 1,065 | 35,50 | 9,17 | 2,80 | 70,81 | 4,84 | 13,56 | 6600 | 6892 |
| 5 | 400 | 85,10 | 6,30 | 3,09 | 19,05 | 1,175 | 25,10 | 9,78 | 2,65 | 71,30 | 3,17 | 13,22 | 6428 | 6638 |
| 6 | 450 | 77,52 | 12,44 | 3,99 | 46,47 | 1,289 | 16,37 | 11,02 | 2,45 | 71,17 | 3,50 | 12,32 | 6433 | 6655 |
| 7 | 500 | 72,60 | 14,32 | 5,08 | 76,90 | 1,396 | 12,42 | 11,50 | 2,27 | 72,82 | 3,70 | 11,06 | 6630 | 6852 |
| 8 | 550 | 69,87 | 13,45 | 6,29 | 103,50 | 1,431 | 12,08 | 12,05 | 2,15 | 74,71 | 3,68 | 7,94 | 6990 | 7110 |

*) $Sx$ = semicocs.

Formarea gudronului şi gazelor combustibile la degazarea termică a cărbunilor PAL, începe la temperatura de 300°C, limită la care se poate preconiza uscarea şi preîncălzirea cărbunilor ca primă fază a procesului de semicarbonizare, în vederea obţinerii de subproduse (gudron, ape pirogenetice şi gaz combustibil) mai concentrate şi un randament termic global al procesului cît mai ridicat.

Cantitatea şi compoziţia gazului combustibil rezultat în procesul de degazare termică, variază în raport cu temperatura finală, avînd potenţialul caloric maxim la 500°C, temperatură la care procentul de $CH_4$ format este maxim. Compoziţia volumetrică, greutatea specifică şi puterea calorică a gazului de semicabonizare (500°C) este următoarea :

| component | $H_2S$ | $CO_2$ | $C_mH_n$ | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % vol. | 3,8 | 14,2 | 2,5 | 3,0 | 28,0 | 44,0 | 4,5. |

$\gamma$ . . . . . 0,850 kg/dm³N

$Q_s$ . . . . . 5 744 kcal/m³N

$Q_i$ . . . . . 5 141 kcal/m³N

Pe baza randamentelor obţinute în aparatura Gray-King, s-a stabilit bilanţul material şi termic al procesului de degazare termică la 500°C şi 550°C pentru cărbunii PAL, redat în tabelele 2 şi 3.

*Tabela 2*

**Bilanţul material al procesului de degazare termică a cărbunilor PAL**

| Intrare | | | | Ieşire | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. crt. | Specificaţii | Cantitatea | | Specificaţii | 500°C | | 550°C | |
| | | kg | % | | kg | % | kg | % |
| 1 | Cărbune anhidru (t = 20°C) | 1000 | 100 | 1 — semicocs | 726,0 | 72,60 | 698,7 | 69,87 |
| | | | | 2 — gudron anhidru | 143,2 | 14,32 | 134,5 | 13,45 |
| | | | | 3 — ape pirogenetice | 50,8 | 5,08 | 62,9 | 6,29 |
| | | | | 4 — gaz combustibil | 65,4 | 6,54 | 84,2 | 8,42 |
| | | | | 5 — pierderi şi diferenţe | 14,6 | 1,46 | 19,7 | 1,97 |
| Total . . . . . | | 1000 | 100 | Total . . . . | 1000,0 | 100,00 | 1000,0 | 100,0 |

Din tabelele 2 şi 3 rezultă că necesarul de căldură pentru descompunerea termică a cărbunilor PAL pînă la semicocs este de 220 —250 kcal/kg cărbune, sau 300 —350 kcal/kg semicocs.

În instalaţiile existente la Călan agentul termic de fluidizare îl constituie gazele arse provenite din arderea gazului de furnal sau a gazului carbofluid rezultat din proces şi din combustia cărbunelui în stratul fluidizat cu excesul de oxigen din gazele arse. Aportul caloric cedat este cu atît mai mare, cu cît conţinutul caloric al reactanţilor de combustie este mai ridicat, lucru ce se poate realiza prin preîncălzirea lor la limita de maximă rentabilitate economică.

*Tabela 3*

**Bilanțul termic al procesului de degazare termică pentru o tonă de cărbune PAL anhidru**

| Nr. crt. | Intrare: Specificații | 500°C kcal | 500°C % | 550°C kcal | 550°C % | Ieșire: Specificații | 500°C kcal | 500°C % | 550°C kcal | 550°C % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cărbune anhidru ($t$=20°C) | 4 000 | 1,8 | 4 000 | 1,6 | 1 — semicocs | 90 755 | 41,37 | 96 070 | 38,58 |
| | | | | | | 2 — gudron | 55 132 | 25,13 | 55 817 | 22,41 |
| 2 | Căldura necesară descompunerii termice | | | | | 3 — ape pirogenetice | 43 434 | 19,80 | 55 437 | 22,26 |
| | | | | | | 4 — gaz combustibil | 16 737 | 7,63 | 25 251 | 10,14 |
| | | 215 370 | 98,2 | 245 020 | 98,4 | 5 — pierderi | 13 312 | 6,07 | 16 445 | 6,61 |
| | Total: ... | 219 370 | 100,0 | 249 020 | 100,0 | Total: ... | 219 370 | 100,00 | 249 020 | 100,00 |

Caracteristicile fizico-chimice și de ardere ale gazului de furnal, considerat ca o medie de exploatare curentă, sînt următoarele :

— compoziția gazului (medie calculată)

| component : | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $N_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| % vol. | 7,12 | 28,50 | 2,44 | 59,52 | 2,42 |

— greutate specifică, kg/m³N . . . . . 1,274
— putere calorică superioară, kcal/m³N . . . . . 935
— putere calorică inferioară, kcal/m³N . . . . . 924
— temperatura de aprindere, °C . . . . . 560
— limita inferioară de aprindere în aer, % vol. gaz . . . . 34,6
— limita superioară de aprindere în aer, % vol. gaz . . . . 75,0
— cantitatea de gaz pentru 1 000 kcal, m³N . . . . . 1,081
— oxigen necesar arderii, m³N/m³N gaz . . . . . 0,1547
— aer necesar arderii pentru $\varphi = 1{,}10$, m³N/m³N gaz . . . . 0,832
— gaze arse umede rezultate, m³N/m³N gaz . . . . . 1,677
— temperatura reală de ardere, °C . . . . . 1215
— entalpia gazelor arse umede la temperatura de ardere, kcal/m³N . . . . . 488,74
— compoziția gazelor arse umede calculată : . .

| component : | $CO_2$ | $O_2$ | $H_2O$vap | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|
| % vol. : | 21,22 | 0,92 | 3,96 | 73,90 |

— cărbune ars în stratul fluidizat, g/m³N gaze arse umede. . . 7,136

Pentru simplificarea calculelor s-a considerat arderea teoretică a cărbunelui cu excesul de oxigen, întrucît indicațiile de literatură sînt contradictorii în ce privește consumarea selectivă a oxigenului prin arderea cărbunelui, semicocsului, gudroanelor și gazului rezultat.

Compoziția agentului termic de fluidizare, conținutul său caloric și cărbunele ars în strat de oxigenul în exces este redat în tabela 4.

Gazele arse umede indică un conținut caloric ridicat, tabela 4, în cazul preîncălzirii gazului de furnal și aerului la 500°C sau al combustiei parțiale a cărbunelui în stratul fluidizat cu aer de 500°C.

*Tabela 4*

**Compoziția agentului termic de fluidizare, conținutul caloric și cărbunele ars în stratul fluidizat**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din combustia unui $m^3N$ gaz de furnal cu aer | Gaze arse umede : caracteristici | | | | | | Căldura cedată procesului de semicarbonizare. kcal/$m^3$ N | Cărbune ars în strat g/$m^3$ N gud.**) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Compoziție % | | | Volumul $m^3N$ | entalpia kcal/$m^3$ N | | | |
| | | $CO_2$ | $H_2O$ | $N_2$ | | $T_r$*) | 500°C | | |
| 1 | Arderea la un exces $t = 25°C$ | | | | | 525,08 | | 347,97 | |
| | de aer $\varphi = 1,10$ | | | | | | | | |
| 2 | $t_g = 25°C$ $t_a = 500°C$ | 21,79 | 4,21 | 74,00 | 1,6834 | 653,58 | 177,11 | 476,47 | 7,136 |
| 3 | $t = 500°C$ | | | | | 817,98 | | 640,87 | |
| 4 | Arderea la un exces 25 % | 20,78 | 2,76 | 76,46 | 2,1701 | 617,17 | 175,86 | 441,31 | 56,939 |
| 5 | de aer $\varphi = 1,10 + 50\%$ | 18,49 | 3,05 | 78,36 | 2,6358 | 688,57 | 174,00 | 514,57 | 74,315 |
| 6 | aer secundar în pro- 75 % | 16,63 | 3,28 | 80,09 | 3,1001 | 715,17 | 172,25 | 542,42 | 86,494 |
| 7 | porție de : 100 % | 15,11 | 3,38 | 81,51 | 3,5598 | 728,13 | 170,47 | 557,66 | 95,032 |
| 8 | Cărbune ars în strat $t_a = 25°C$ | | | | | 761,36 | | 585,44 | |
| 9 | cu aer la temperatu- $t_a = 500°C$ | 18,25 | 10,21 | 71,54 | 1,0849 | | 175,92 | | 158,638 |
| | ra de : | | | | | 921,76 | | 745,84 | |

*) $T_r$ = temperatura reală de ardere, coeficient pirometric 0,85.
**) gud. = gaze arse umede.

Combustia parțială a cărbunelui în strat, ca aport caloric, este neindicată : mărește procentul de cenușă din semicocs, modifică caracteristicile fizico-chimice și reduce randamentul în gudron, cu atît mai mult, cu cît aportul caloric adus la combustia parțială a cărbunelui, poate fi asigurat de gazul propriu sau gazul de furnal.

Cantitatea de căldură necesară descompunerii termice a cărbunelui la 500°C cu formare de semicocs și subproduse, conform bilanțului material și termic calculat pentru cărbune în condițiile specificate în tabelă și exemplificat în tabelele 2 și 3 pentru cărbunele anhidru, este redat în tabela 5.

*Tabela 5*

| Cărbune PAL | umed : % W | | | anhidru | preîncălzit | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 12 | 8 | 4 | | 100°C | 200°C |
| $10^3$, kcal/t semicocs | 468 | 406 | 348 | 302 | 268 | 233 |

Obs. : Pentru calcul s-a considerat numai căldura necesară trecerii cărbunelui de la condițiile indicate în tabel (ex. 200°C) la semicocs și subproduse la 500°C.

*Tabela 6*

**Necesarul de gaze arse pentru producerea unei tone de semicocs anhidru**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din combustia gazului de furnal și a cărbunelui în stratul fluidizat | | Cărbune PAL | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | umed : %W | | | anhidru | preîncălzit : °C | |
| | | | 12 | 8 | 4 | | 100 | 200 |
| | | | $m^3N/t$ *sx.* anhidru | | | | | |
| 1 | Arderea la un exces | $t = 25°C$ | 1 345 | 1 165 | 1 000 | 870 | 770 | 670 |
| 2 | de aer $\varphi = 1{,}10$ | $t_g = 25°C$ ; $t_a = 500°C$ | 962 | 855 | 730 | 635 | 560 | 490 |
| 3 | | $t = 500°C$ | 730 | 635 | 555 | 470 | 420 | 363 |
| 4 | Arderea la un exces | 25 % | 1 065 | 925 | 790 | 685 | 610 | 530 |
| 5 | de aer $\varphi = 1{,}10$ + | 50 % | 910 | 790 | 680 | 585 | 520 | 445 |
| 6 | aer secundar în | 75 % | 865 | 750 | 640 | 555 | 495 | 430 |
| 7 | proporție de : | 100 % | 840 | 725 | 625 | 540 | 480 | 418 |
| 8 | Cărbune ars în strat | $t_a = 25°C$ | 800 | 695 | 595 | 515 | 465 | 398 |
| 9 | cu aer $\varphi = 1{,}0$ la temperatura de : | $t_a = 500°C$ | 628 | 545 | 465 | 405 | 360 | 313 |

Pentru asigurarea aportului caloric necesar procesului de descompunere termică, a cărbunilor la 500°C, sînt necesare cantitățile : gaze arse, gaz furnal, aer și cărbune ars în strat, prezentate în tabelele 6—9. În tabelele 6—9 s-a exclus necesarul de căldură pentru preîncălzirea reactanților, în vederea stabilirii condițiilor în care diluarea subproduselor de semicarbonizare cu agentul termic de fluidizare, este minimă.

Din tabela 6, reiese că suprodusele de semicarbonizare sînt diluate de 3,7 ori mai puțin (1345/363) în cazul preîncălzirii cărbunilor la 200°C și

a reactanţilor de combustie (gaz furnal-aer) la 500°C. Acest lucru este legat de îmbunătăţirea tehnologiei de semicarbonizare prin :

— reducerea volumului instalaţiilor de captare şi prelucrare a subproduselor ;

— reducerea consumului de energie pentru vehicularea subproduselor şi apei de răcire în instalaţia de captare ;

— mărirea potenţialului caloric al gazului carbofluid.

*Tabela 7*

**Necesarul de gaz furnal pentru producerea unei tone de semicoc anhidru**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din combustia gazului de furnal şi a cărbunelui în stratul fluidizat | | Cărbune PAL | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | umed : %W | | | anhidru | preîncălzit :°C | |
| | | | 12 | 8 | 4 | | 100 | 200 |
| | | | m³ N/t *sx* anhidru | | | | | |
| 1 | Arderea la un ex- | $t$ = 25°C | 798 | 692 | 594 | 516 | 457 | 398 |
| 2 | ces de aer | $t_g$ = 25°C ; $t_a$ = 500°C | 582 | 507 | 453 | 377 | 332 | 291 |
| 3 | $\varphi$ = 1,10 | $t$ = 500°C | 433 | 377 | 329 | 279 | 249 | 215 |
| 4 | Arderea la un exces | 25 % | 490 | 425 | 364 | 318 | 218 | 244 |
| 5 | de aer $\varphi$ = 1,10 | 50 % | 346 | 300 | 258 | 222 | 197 | 169 |
| 6 | + aer secundar în | 75 % | 279 | 242 | 206 | 179 | 160 | 139 |
| 7 | proporţie de : | 100 % | 236 | 204 | 176 | 152 | 135 | 118 |

*Tabela 8*

**Necesarul de aer pentru producerea unei tone de semicoc anhidru**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din combustia gazului de furnal şi a cărbunelui în stratul fluidizat | | Cărbune PAL | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | umed : % *W* | | | anhidru | preîncălzit : °C | |
| | | | 12 | 8 | 4 | | 100 | 200 |
| | | | m³ N/t *sx* anhidru | | | | | |
| 1 | Arderea la un ex- | $t$ = 25°C | 665 | 578 | 497 | 429 | 382 | 331 |
| 2 | ces de aer | $t_g$ = 25°C ; $t_a$ = 500°C | 484 | 422 | 360 | 314 | 276 | 242 |
| 3 | $\varphi$ = 1,10 | $t$ = 500°C | 360 | 314 | 274 | 237 | 207 | 179 |
| 4 | Arderea la un exces | 25 % | 620 | 536 | 460 | 401 | 355 | 308 |
| 5 | de aer $\varphi$ = 1,10 | 50 % | 585 | 506 | 436 | 375 | 333 | 286 |
| 6 | + aer secundar în | 75 % | 592 | 512 | 441 | 379 | 339 | 295 |
| 7 | proporţie de : | 100 % | 602 | 521 | 449 | 388 | 345 | 305 |
| 8 | Cărbune ars în strat | $t_a$ = 25°C | 737 | 641 | 548 | 474 | 428 | 367 |
| 9 | cu aer $\varphi$ = 1,0, la temperatura de : | $t_a$ = 500°C | 580 | 502 | 428 | 373 | 332 | 288 |

Analiza tabelelor 7—9 indică consumuri specifice de gaz furnal, aer şi cărbune ars în strat, mult reduse în cazul folosirii cărbunelui preîncălzit la 200°C şi a reactanţilor de combustie la 500°C. Consumurile pe ansam-

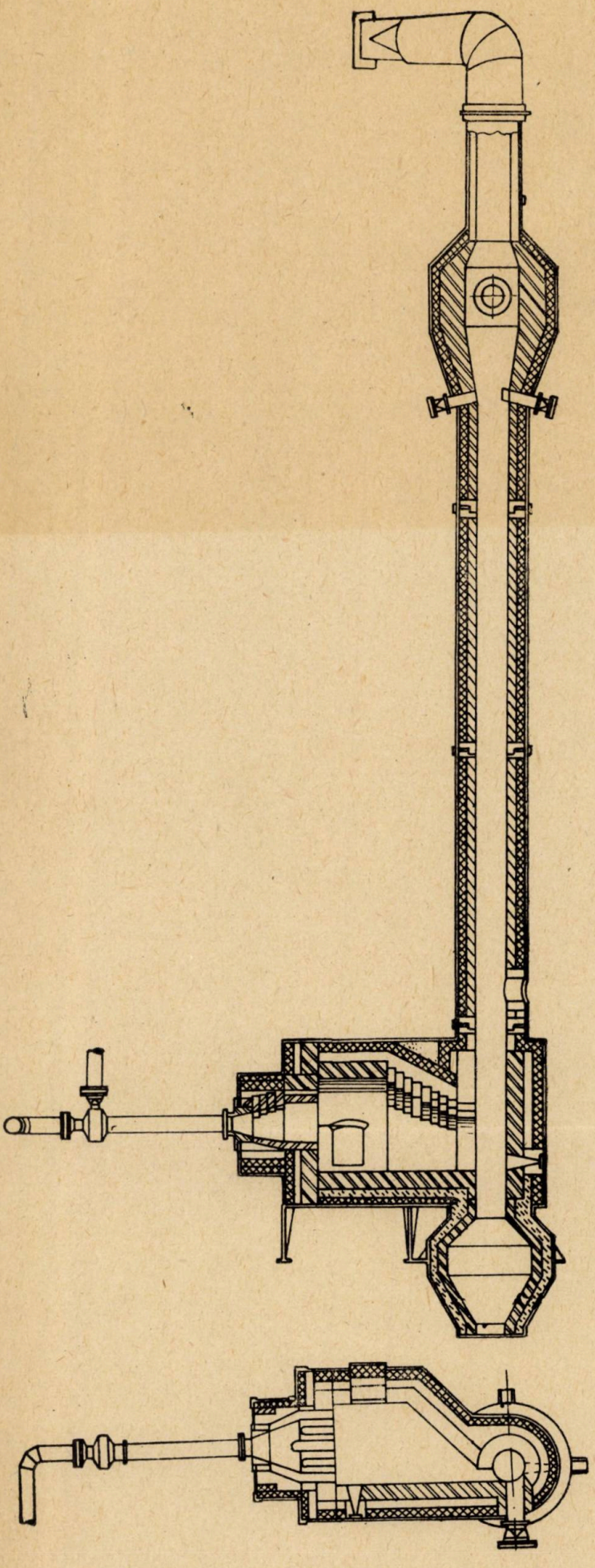


Fig. 5. — Preîncălzitor de cărbune 12 t/h

blul procesului preîncălzire-semicarbonizare sînt inferioare procesului de semicarbonizare într-o singură fază. Vaporii de apă rezultați din umiditatea cărbunelui și gazele arse părăsesc agregatele de preîncălzire la cca. 200°C, iar volumul gazelor arse folosite pentru semicarbonizarea la 500°C, este mult redus datorită conținutului caloric inițial ridicat.

*Tabela 9*

**Cărbune ars în strat la producerea unei tone de semicocs anhidru**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din combustia gazului de furnal și a cărbunelui în stratul fluidizat | Cărbune PAL | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | umed : % W | | | anhidru | preîncălzit : °C | |
| | | 12 | 8 | 4 | | 100 | 200 |
| | | kg/t *sx* anhidru | | | | | |
| 1 | Arderea la un exces $t = 25°C$ | 9,60 | 8,31 | 7,14 | 6,21 | 5,49 | 4,78 |
| 2 | de aer $\varphi = 1{,}10$ $t_g = 25°C$ ; $t_a = 500°C$ | 7,01 | 6,10 | 5,21 | 4,53 | 4,00 | 3,50 |
| 3 | $t = 500°C$ | 5,21 | 4,53 | 3,96 | 3,35 | 3,00 | 2,59 |
| 4 | Arderea la un exces 25 % | 60,64 | 52,67 | 44,98 | 39,00 | 34,73 | 30,18 |
| 5 | de aer $\varphi = 1{,}10$ 50 % | 67,69 | 58,71 | 50,53 | 43,47 | 38,64 | 33,07 |
| 6 | + aer secundar în 75 % | 74,82 | 64,87 | 55,36 | 48,00 | 42,81 | 37,19 |
| 7 | proporție de : 100 % | 79,83 | 68,81 | 59,40 | 51,32 | 45,62 | 39,72 |
| 8 | Cărbune ars în strat $t_a = 25°C$ | 126,91 | 110,25 | 94,39 | 81,70 | 73,77 | 63,14 |
| | cu aer $\varphi = 1{,}0$ la $t_a = 500°C$ | 99,63 | 86,46 | 73,77 | 64,25 | 57,12 | 49,65 |
| | temp. de : | | | | | | |

Eliminarea umidității și ridicarea conținutului caloric în cazul cărbunilor PAL, poate fi condusă pînă la maximum 300°C, limită la care încep reacțiile de descompunere termică cu formare de gudron și gaze combustibile.

Pentru unitățile de semicarbonizare existente sau în curs de proiectare, în vederea ridicării tehnicității procesului și pentru realizarea unei instalații economice și ușor de exploatat, trebuie să se țină seama de :

— preîncălzirea reactanților ;

— posibilitățile tehnico-economice prezentate de diversele tipuri de agregate pentru preîncălzire ;

— posibilitățile optime de amplasare în fluxul tehnologic.

Preîncălzitorul proiectat în cursul anului 1961 (fig. 5), are la bază tehnologia stratului fluidizat antrenat [9], [10], [11] ; preîncălzirea cărbunilor la 200°C, fluidizarea și antrenarea lor se realizează cu ajutorul gazelor arse umede de 500—600°C.

Temperaturi mai ridicate pot duce la supraîncălzirea unor particule la baza coloanei, ceea ce ar provoca pierderi de gudron şi gaz combustibil, prin depăşirea pragului de piroliză. Temperatura optimă a agentului termic de fluidizare se realizează prin amestecarea gazelor arse provenite din arderea gazului de furnal cu o fracţiune din gazele umede din proces, reciclate după ieşirea din instalaţia de desprăfuire primară.

Preîncălzirea cărbunilor la 200°C, necesită conform proiectului, următoarele consumuri pe kg de cărbune cu 12% umiditate :

— gaz furnal, $m^3N$ . . . . . 0,1532
— aer, $m^3N$ . . . . . 0,1272
— gaze arse umede reciclate $m^3N$ . . . . 0,8225
— consum de căldură, kcal/kg . . . . . 145,50

Preîncălzirea reactanţilor de combustie la 500°C, necesită conform unui calcul orientativ şi a premiselor de mai sus, un consum de cca. 0,325 $m^3N$ gaz furnal şi 0,270$m^3N$ aer la 1$m^3N$ gaz furnal şi aerul necesar arderii.

Randamentele şi indicii de consum raportate la tona de semicocs anhidru, fabricat prin fluidizare cu şi fără preîncălzire sînt prezentate în tabela 10.

Compoziţia şi potenţialul caloric al gazului carbofluid în funcţie de diluţia gazelor de semicarbonizare cu gazele arse, sînt prezentate în tabela 11.

Preîncălzirea reactanţilor (cărbune, gaz furnal, aer), inclusă tehnologiei de semicarbonizare în strat fluidizat, duce la :

— reducerea consumului specific de cărbune cu cca 7 kg/t semicocs anhidru ;

— micşorarea de cca 3,5 ori a volumului de ape fenolice ce trebuiesc condensate şi prelucrate ;

— ridicarea potenţialului caloric al gazului de la cca 530 kcal/$m^3N$ la cca 1540 kcal/$m^3N$ ;

— micşorarea consumului specific de căldură de la cca 700 kcal la cca. 475 kcal/kg semicocs anhidru, respectiv reducerea consumului de energie necesar vehiculării gazelor, volumul acestora fiind mai mic ;

— concentrarea subproduselor rezultate din proces, respectiv reducerea volumului instalaţiilor pentru recuperarea şi valorificarea lor cu cca 65%.

$$\frac{1345 - 363}{1345 + 148{,}2} \times 100 \simeq 65\%$$

1345 — volumul gazelor arse fără preîncălzire ;
363 — volumul gazelor arse cu preîncălzire ;
148,2 — volumul gazelor de semicarbonizare ;

— creşterea productivităţii cuptorului.

*Tabela 10*

**Randamente și indici de consum raportate la tona de semicocs anhidru, fabricat prin fluidizare cu și fără preîncălzire**

| Nr. crt. | Specificații | Unități | Cărbune PAL | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | umed : % $W$ | | preîncălzit : °C |
| | | | 12 | 8 | 200 |
| 1 | Randament în semicocs | % | 63,888 | 66,790 | 72,600 |
| 2 | gudron : distilabil | t | | 0,1400 | |
| 3 | gudron : zaț (gudron + praf) | t | | 0,0575 | |
| 4 | Ape fenolice | t | 0,258 | 0,191 | 0,070 |
| 5 | Gaz semicarbonizare ($Qi$ = 5140 kcal/m³N) | m³N | | 148,20 | |
| 6 | tehnologic + antrenat | t | | 1,3988 | |
| 7 | Indici de cărbune anh. ars în strat | kg | 9,6 | 8,3 | 4,8 |
| 8 | consum : total | t | 1,4084 | 1,4071 | 1,4036 |
| 9 | reactanți com- gaz furnal | m³N | 798 | 692 | 640 |
| 10 | bustie la 25 °C aer | ,, | 655 | 578 | 535 |
| 11 | gaze arse pentru fluidizare | ,, | 1 345 | 1 165 | 670 |
| 12 | căldură | 10³kcal | 706 | 612 | 590 |
| 13 | Productivitatea cuptorului carbofluid | t $sx$/24h | 70–80 | 95 | 150 |
| 14 | tehnologic + an- | t | | 1,3988 | |
| 15 | trenat | | | | |
| 16 | Indici de cărbune ars în strat | kg | 5,2 | 4,5 | 2,6 |
| | consum : anh. : total | t | 1,4040 | 1,4033 | 1,4014 |
| 17 | reactanți com- gaz furnal | m³N | 574 | 500 | 533 |
| 18 | bustie la aer | ,, | 478 | 416 | 427 |
| | 500°C | | | | |
| 19 | gaze arse pentru fluidizare | ,, | 730 | 635 | 363 |
| 20 | căldură | 10³kcal | 571 | 490 | 475 |
| 21 | căldură disponibilă din gazul carbofluid | 10³kcal | 190 | 270 | 285 |
| 22 | Productivitatea cuptorului carbofluid | t $sx$/24h | 135 | 190 | 265 |

*Tabela 11*

**Compoziția și potențialul caloric al gazului carbofluid (calculat)**

| Nr. crt. | Agent termic de fluidizare provenit din : | Gaze arse uscate % | | Gaz semicarbonizare Gray-King : $V$ = 148,2 m³ | | | | | | | | | Caracteristici cărbune alimentat în cuptor. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $H_2S$ | $CO_2$ | CmHn | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | $\gamma$ | $Q_s$ | $Q_i$ | |
| | | $CO_2$ / 22²⁷ | $N_2$ / 77²³ | 3,8 | 14,2 | 2,5 | 3,0 | 28,0 | 44,0 | 4,5 | 0,850 | 5744 | 5141 | |
| | | m³N | | % | | | | | | | kg/m³N | kcal/m³N | | |
| 1 | Gaz fur- | 1 288 | | 0,39 | 21,9 | 0,26 | 0,31 | 2,89 | 4,54 | 69,71 | 1,347 | 593 | 530 | 12 % $W$ |
| 2 | nal și aer | 1 116 | | 0,45 | 21,89 | 0,29 | 0,35 | 3,28 | 5,15 | 68,68 | 1,337 | 676 | 624 | 8 % $W$ |
| 3 | $t$ = 25°C | 700 | | 0,67 | 21,3 | 0,44 | 0,53 | 4,90 | 7,70 | 64,46 | 1,299 | 1 025 | 883 | 200°C |
| 4 | Gaz fur- | 642 | | 0,71 | 21,1 | 0,47 | 0,56 | 5,26 | 8,26 | 63,64 | 1,290 | 1 083 | 969 | 12 % $W$ |
| 5 | nal și aer, | 608 | | 0,74 | 21,0 | 0,49 | 0,59 | 5,48 | 8,62 | 63,08 | 1,284 | 1 130 | 1 012 | 8 % $W$ |
| 6 | $t$ = 500°C | 348 | | 1,14 | 20,2 | 0,75 | 0,90 | 8,37 | 13,15 | 55,49 | 1,216 | 1 724 | 1 543 | 200°C |

*Primită la redacție la data 28 septembrie, 1962*

# О ВОЗМОЖНОСТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО УЛУЧШЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУКАРБОНИЗАЦИИ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

## РЕЗЮМЕ

Постоянно растущий спрос на полукокс, необходимый для производства металлургического кокса из длиннопламенных каменных углей и некоксующихся углей из Валя Жиулуй, привел к успешному применению метода полукарбонизации в кипящем слое, в печах Карбофлуид. На основе проведенных исследований и опытов были установлены некоторые параметры и условия, необходимые для улучшения работы этих печей, резюмируемые в следующих главных выводах:

1. Термическое разложение углей типа ПАЛ с образованием гудрона и горючих газов начинается при 300°С — предел, до которого можно довести температуру при предварительном нагреве.

2. Оптимальная температура полукарбонизации углей ПАЛ — 500°С, при которой выход полукокса и гудрона, а также калорийность горючего газа максимальны, а летучие вещества из полукокса находятся в пределах, допустимых для отощающей составляющей шихты для коксования.

3. Предварительный нагрев углей до 200°С, а доменного газа и воздуха до 500°С снижает обеднение промпродуктов обжиговыми газами на приблизительно 65%, снижает удельный расход угля на 7 кг/т-полукокса, повышает калорийность газа приблизительно от 530 ккал до 1546 ккал/кг-полукокса и уменьшает удельный расход тепла от 700 ккал до 475 ккал/кг-полукокса.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка КАРБОФЛУИД: печь и вспомогательное оборудование. *1* — Бункер и ступенчатый шнек для питания; *2* — топка; *3* — пространство для перемешивания; *4* — пространство для кипящего слоя; *5* — циклоны; *6* — бункер для полукокса.

Рис. 2. — Аппаратура Грэй-Кинг: *1* — подставка печи; *2* — электрическая печь; *3* — кварцевая реторта; *4* — дегудронатор; *5* — промывочный сосуд; *6* — газгольдер; *7* — манометр; *8* — сифон; *9* — отстойник; *10* — шкив; *11* — поплавок.

Рис. 3. — Изменение выхода полукокса, гудрона, пирогенетических вод и горючего газа в зависимости от температуры.

Рис. 4. — Изменение содержания летучих веществ, золы, общей серы и расхода угля в зависимости от температуры.

Рис. 5. — Печь для предварительного нагрева угля производительностью 12 т/час.

# POSSIBILITÉS D'AMÉLIORATION DU PROCESSUS DE SEMI-CARBONISATION EN COUCHE FLUIDISÉE


## RÉSUMÉ

Les besoins croissants de semi-coke — réclamés par la fabrication du coke métallurgique avec les houilles à gaz et des charbons non cokéfiants de la Vallée du Jiu — ont conduit à l'application, avec succès, du procédé de semi-carbonisation en couche fluidisée dans des fours « Carbofluide». Se fondant sur leurs études et recherches, les auteurs ont déterminé les paramètres ainsi que les conditions exigées pour l'amélioration du fonctionnement de ces fours. Voici le résumé de leurs principales conclusions :

1. La décomposition thermique du charbon PAL, avec formation de goudron et de gaz combustibles, commence à 300°C, limite à laquelle on peut préconiser le chauffage préalable.

2. La température optimum de semi-carbonisation des charbons PAL est de 500°C. A cette température le rendement en semi-coke, en goudron et potentiel calorifique du gaz combustible revêtent des valeurs maxima, et les matières volatiles du semi-coke s'encadrent dans les limites imposées au dégraissant pour la charge de cokéfaction.

3. Le réchauffage préalable du charbon à 200°C, du gaz de haut fourneau ainsi que l'air à 500°C, réduit d'environ 65% la dilution des sous-produits par les gaz brûlés. Il diminue de 7 kg par tonne de semi-coke la consommation spécifique de charbon, fait passer d'environ 530 kcal à env. 1546 kcal par kg de semi-coke le potentiel calorifique du gaz et diminue la consommation spécifique de chaleur qui passe de 700 kcal à 475 kcal par kg de semi-coke.


## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Four CARBOFLUID et ses annexes : *1* — soute à charbon et vis sans fin à gradins pour l'alimentation ; *2* — foyer ; *3* — espace pour le mélange ; *4* — espace de fluidisation ; *5* — cyclônes ; 6 — soute à semi-coke.

Fig. 2. — Appareillage Gray-King. *1* — support du four ; *2* — four électrique ; *3* — cornue en quartz ; *4* — dégoudronneur ; *5* — laveur ; *6* — réservoir à gaz ; *7* — manomètre ; *8* — siphon ; *9* — décanteur ; *10* — poulie ; *11* — flotteur.

Fig. 3. — Variation des rendements en semi-coke, goudron, eaux de pyrogénation et gaz combustible, en fonction de la température.

Fig. 4. — Variation des matières volatiles, des cendres, du soufre total et de la consommation de charbon, en fonction de la température.

Fig. 5. — Rechauffeur préalable de charbon (12 t/h).

## BIBLIOGRAFIE


1. CERCHAR, *Rapport sur l'activité du Centre.* (1953—1961).
2. D. IONESCU, V. ANGHEL, A. PARTENE, A. PĂUN, CARBOFLUID : *Cercetări la scară industrială în fabricarea semicocsului prin fluidizare.* Rev. metalurgia și construcția de mașini, *8*, 660—670 (1959).

3. R. LOISON, P. FOCH, *Rapport sur l'activité de la Station Expérimentale de Marienau en 1959.* Rev. de l'Ind. Min., 1 (1961).
4. D. IONESCU, V. ANGHEL, *Cercetări asupra fabricării semicocsului prin fluidizare.* Rev. metalurgia şi construcţia de maşini, *12*, 19—24 (1957).
5. D. IONESCU, A. PĂUN, N. VLASIE, *Studiul captării şi valorificării gudroanelor la procedeul de semicarbonizare prin fluidizare.* ICEM : Cercetări metalurgice şi miniere, *3*, 179—193 (1961).
6. TH. DUMITRESCU, D. IONESCU, A. PĂUN, M. COSMA, *Controlul radiometric al descărcării semicocsului prin fluidizare.* ICEM : Cercetări metalurgice şi miniere, *3* (1961).
7. D. IONESCU, B. RACOVIŢĂ, A. PĂUN, R. OROSZ, CARBOFLUID : *Contribuţii şi consideraţii privind îmbunătăţirea procesului tehnologic pentru fabricarea semicocsului prin fluidizare.* ICEM : Cercetări metalurgice, *4* (1962).
8. N. IONESCU, N. D. DUINEA, Revista minelor, **XI**, *9* (1960).
9. V. F. PARRY ş.a. *Carbonizarea la temperatură joasă a lignitului şi a cărbunilor necocsificabili prin antrenare.* Mining Engineering, ian. 54—64 (1956).
10. R. L. MORISSON, *Uscătorul Parry.* Canadian Mining Journal, aug. 66—70 (1952).
11. P. L. FOWLER, *Uscătorul Parry.* The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 537, 9—13 (1957).

# CONSFĂTUIREA ȘTIINȚIFICĂ ROMÎNO-SOVIETICĂ PRIVITOARE LA CHIMIA FIZICĂ A ELECTROLIȚILOR TOPIȚI

Consfătuirea organizată de Centrul de cercetări chimice al Academiei R.P.R. în colaborare cu Institutul de studii Romîno-Sovietic privitoare la chimia fizică a electroliților topiți ținută în București între 18—20 iunie 1962, a constituit un eveniment important în viața științifică din țara noastră, atît prin specificul problemelor abordate și importanța lor din punct de vedere teoretic și practic, cît și prin participarea unor oameni de știință romîni și sovietici cu autoritate științifică bine cunoscută în țară și străinătate.

Problema electroliților topiți constituie în prezent una din ramurile cele mai moderne ale chimiei fizice, a cărei importanță rezidă atît în problemele de ordin teoretic legate de particularitățile acestor săruri cît și în aplicațiile practice, pe care studiul sărurilor topite le are în diferite procese industriale. Importanța crescîndă a acestei probleme a determinat inițierea unui număr foarte mare de cercetări întreprinse în ultimii ani în diferite laboratoare și institute din U.R.S.S. și alte țări, dintre care o mare parte au făcut obiectul numeroaselor simpozioane, consfătuiri și conferințe naționale și internaționale organizate în anii din urmă în U.R.S.S., S.U.A., Anglia ș.a.

Referatele prezentate la consfătuirea organizată de Academia R.P.R. — prima în țara noastră în acest domeniu — s-au axat pe probleme privind termodinamica, fenomenele de transport, proprietățile și structura sărurilor topite, procesele de electrod și metode noi de investigație în studiul acestor probleme.

Din partea sovietică s-au prezentat comunicările acad. prof. I. K. Delimarski, membru al Academiei de științe a R.S.S. Ucrainiene, prof. A. I. Beliaev, membru corespondent al Academiei de științe a U.R.S.S. și prof. B. F. Markov șef de secție la Institutul de chimie generală și anorganică a Academiei de științe a R.S.S. Ucrainiene, iar din partea romînă — afară de comunicările acad. prof. I. G. Murgulescu, întemeietorul școlii romînești în acest domeniu — o serie de comunicări din partea cadrelor didactice din învățămîntul superior și a cercetătorilor științifici ai Centrului de cercetări chimice al Academiei R.P.R. și de la alte institute de cercetări din țară.

Comunicarea acad. I. G. Murgulescu privind *Structura și proprietățile fizico-chimice ale sărurilor topite*, cu care s-a deschis consfătuirea, a prezentat o sinteză a rezultatelor cercetărilor pe plan mondial și a celor întreprinse în țara noastră privitoare la principalele aspecte

ale chimiei fizice a electroliților topiți, care a permis de la început urmărirea coordonată a celorlalte comunicări, axate pe teme diferite.

Comunicarea prof. B. F. Marcov privind *Proprietățile termodinamice ale soluțiilor de săruri topite* și cea a acad. prof. Murgulescu și S. Sternberg privind *Energia liberă de exces la amestecuri binare de săruri topite* au pus în evidență—deosebit de contribuția adusă în tratarea teoretică cantitativă a amestecurilor sărurilor topite — posibilitatea clasificării lor pe baza corelației dintre energia liberă de exces și diagramele de topire sau pe baza analogiei de structuri între starea solidă și lichidă a amestecurilor de săruri topite.

Alte aspecte privind termodinamica sărurilor topite au constituit obiectul comunicărilor prezentate de prof. I. G. Murgulescu și D. Marghidan : *Determinarea calorimetrică a căldurii de amestecare pentru* $Pb\,Br_2 + PbCl_2$ *în stare topită*, S. Sternberg și I. Adrian *Proprietățile termodinamice de exces ale amestecurilor binare de săruri topite* și Letiția Marta *Determinarea activității termodinamice din tensiunile de vapori în amestecuri de săruri topite* care au contribuit la conturarea aportului școlii românești în dezvoltarea teoriei termodinamice a topiturilor ionice.

Comunicările prof. B. F. Markov privind *Conductibilitatea electrică a topiturilor binare în corelație cu diagramele de fază*, ale acad. prof. I. G. Murgulescu și Șt. Zuca privitor la *Studiul viscozității unor săruri topite pure* și acea privitoare la *Numerele de transport la sărurile topite, cu ajutorul trasorilor radioactivi* (D. Topor), au permis tragerea unor concluzii importante privind structura sărurilor topite și a fenomenelor de transport ce au loc în acestea și totodată importanța metodelor experimentale aplicate în stabilirea unor parametri esențiali ai sărurilor topite (conductibilitatea, viscozitatea etc.).

Problemele privitoare la cinetica proceselor de electrod, au format obiectul lucrărilor acad. I. K. Delimarski despre *Polarografia sărurilor topite* și a colectivului S. Sternberg, L. Mendițev și C. Mustață, privitoare la *Tensiunea de polarizare și potențiale de electrozi la electroliza sărurilor topite* care au condus la unele concluzii importante de ordin teoretic și practic pentru industria electrometalurgică.

Interesante și valoroase prin contribuția adusă, au fost de asemenea comunicarea prof. A. I. Beliaev privitoare la *Studiul sărurilor topite cu ajutorul radiațiilor radioactive* din care a rezultat importanța acestei metode în studiul structurii acestora și referatul privitor la *Studiul optic al sărurilor topite* C. Volanschi, care a pus în evidență pe baza rezultatelor obținute, importanța pe care o pot avea metodele refractometrice, spectrofotometrice și studiul spectrelor de vibrații etc., în stabilirea structurii lichidelor ionice.

Aspectele practice ale studiului sărurilor topite au fost reliefate de referatul lui I. Niederkorn, privitor la *Randamentul de curent și mecanismul de electroliză a topiturilor de criolit-alumină*, și în special de referatele prof. S. Solacolu și P. Baltă privitoare la *Corelația între schimbările termice fazale și variația unor proprietăți ale zgurilor de furnal* și a lui I. Tripșa privind *Studiul conductibilității electrice a zgurilor bazice*, care au reliefat posibilitățile transpunerii fenomenelor și particularităților sărurilor topite în domeniul silicaților topiți, și importanța acestor studii în domeniul metalurgiei.

Referatele prezentate și discuțiile ample ce au avut loc, au pus în evidență o serie de aspecte importante de ordin teoretic și practic privitoare la sărurile topite, care deschid calea spre noi cercetări în acest domeniu și totodată contribuția valoroasă a școlii sovietice și a tinerei noastre școli românești, inițiată și formată pe lîngă catedra de chimie fizică a Universității din București și Secția de chimie fizică a Centrului de cercetări chimice al Academiei R.P.R.

*Gh. Vanci*

Г. В. САМСОНОВ, М. Е. КОВАЛЧЕНКО, *Горячее прессование* (Presarea la cald). Государственное издательство технической литературы УССР, Киев, 1962, 212 стр.

O contribuție importantă la rezolvarea problemei obținerii unor materiale speciale cerute de tehnica modernă, a fost adusă de metalurgia pulberilor, care a făcut posibilă utilizarea în acest scop nu numai a metalelor obișnuite, ci și a celor cu proprietăți semiconductoare, de termoemisie și de înaltă refractaritate.

Astfel, în diferitele domenii ale tehnicii-constructoare de mașini și de aparate, electronice, radiotehnice, automatice precum și ale energiei atomice, sînt utilizate pe o scară din ce în ce mai largă metalele și aliajele refractare.

Presarea la cald a pulberilor acestor materiale este metoda optimă de obținere de piese compacte (lipsite complet de porozități).

Metoda presării la cald a apărut și s-a dezvoltat ca una dintre variantele metalurgiei pulberilor, iar în ultimul timp a căpătat o importanță deosebită, în special în industriile constructoare de mașini, metalurgică, chimică, radio și electrotehnică.

Literatura asupra presării la cald nu este prea mare și în afară de aceasta este dispersată în diferite reviste, periodice, cărți și broșuri consacrate metalurgiei pulberilor, în care de obicei presarea la cald este tratată foarte puțin.

Acest fapt îngreunează cunoașterea metodei presării la cald, de către tehnologii, constructorii și inginerii diferitelor domenii industriale.

În lucrarea de față s-a făcut o trecere în revistă a literaturii asupra presării la cald, prin folosirea atît a lucrărilor sovietice, aparținînd în mare majoritate autorilor, cît și a celor străine (186 referințe bibliografice).

Cartea este împărțită în cinci capitole. După o scurtă istorie asupra evoluției procesului de presare la cald, sînt descrise legile care stau la baza procesului de presare la cald a pulberilor de metale dure și refractare, precum și a pulberilor de oxizi. Se face o comparație între presarea la cald și presarea și sinterizarea separată.

În capitolul rezervat tehnologiei presării la cald sînt indicate procedeele de încălzire, presformele și lubrifianții utilizați, modul de alegere a regimului de presare la cald, controlul temperaturii și a vitezei de sinterizare, precum și tratamentele termice și mecanice aplicate pieselor obținute prin metoda presării la cald.

O atenție deosebită s-a acordat în lucrare, construcției preselor utilizate în acest scop. Astfel sînt descrise presele cu încărcare manuală și mecanică, hidraulică și pneumatică.

În ultimul capitol, autorii prezintă numeroase exemple de obținerea pieselor din combinații refractare, aliaje dure, metale feroase și neferoase, prin metoda presării la cald.

Prezentarea sistematică, completă și la un înalt nivel al lucrării, precum și interesul ce-l prezintă această metodă de lucru a metalurgiei pulberilor, puțin aplicată la noi, ar justifica o cunoaștere mai largă la noi în țară a lucrării, prin traducerea ei.

*A. Protopopescu*

A. П. ЗЕФИРОВ, Б. В. НЕВСКИЙ, Г. Ф. ИВАНОВ, *Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах* (Uzinele de prelucrare a minereurilor uranifere din țările capitaliste). Госатомиздат, Москва, 1962, 371 стр.

Dintre toate ramurile industriei miniere și metalurgice din țările capitaliste, industria uraniului este cel mai direct legată de necesitățile cursei înarmărilor. Această constatare poate explica ritmul nemaiîntîlnit de rapid al dezvoltării ei. Exemplul Statelor Unite este edificator în această privință : în decurs de 3 ani (1956—1959) producția de uraniu în această țară a crescut de aproape 4 ori. Cartea profesorilor Zefirov și Nevski și a candidatului în științe Ivanov, prezintă principalele uzine de prelucrare a materiei prime uranifere, procedeele tehnologice folosite precum și date asupra economiei și organizării industriei uraniului din țările capitaliste.

Cartea este împărțită în 10 capitole. Primul, *Resursele și producția de uraniu în țările capitaliste* prezintă rezervele de uraniu din țările capitaliste care reprezintă circa 1 milion tone metal în minereuri categorisite și circa 9—10 milioane tone în rezerve de perspectivă. Rezervele cele mai mari de uraniu le deține Canada (280 000 tone) urmată de Uniunea Sud-africană (260 000 tone) și Statele Unite (193 000 tone). Dintre țările europene, Suedia și Franța se găsesc pe primul loc, cu o cantitate de uraniu, în rezerve categorisite, de aproape 100 000 tone fiecare.

Statele Unite și Canada produc în momentul de față mai mult de două treimi din cantitatea totală de uraniu obținută în țările capitaliste. Dintre țările europene doar Franța produce uraniu în cantități apreciabile din resurse proprii, în timp ce Anglia își acoperă majoritatea necesarului de uraniu din Uniunea Sud-africană, Australia și Canada.

În afară de țările amintite, se mai extrage uraniu în India, Italia, Spania, Portugalia, R.F.G., Japonia, Suedia, Argentina, Finlanda precum și în alte țări. Practic însă Statele Unite au monopolizat extracția uraniului din mai toate țările capitaliste. Astfel, Comisia pentru Energia Atomică din S.U.A. a semnat contracte pe termene lungi cu furnizorii de uraniu, prin care acaparează producția acestora fie participînd direct la explorarea și extracția metalului, fie fixînd condiții pentru livrarea exclusiv Statelor Unite a minereurilor și concentratelor uranifere.

În capitolul II : *Uzinele de prelucrare a minereurilor uranifere din Statele Unite*, se prezintă industria uraniului din S.U.A. În anul 1960, funcționau în această țară în total 26 uzine care prelucrau 6,5 milioane tone minereu cu un conținut mediu de 0,2% U. Randamentul mediu de extracție pentru metal a reprezentat în acel an 92% (70% în 1948). Rezervele proprii ale S.U.A. se găsesc în vestul țării, pe platoul Colorado, în statele New Mexico (114 000 tone uraniu), Wyoming (38 000 tone), Utah (16 000 tone), Colorado (10 000 tone) și Arizona (4 000 tone). Toate aceste zăcăminte sînt de natură sedimentară, uraniul fiind mineralizat în gresii, calcare și gresii argiloase. În alte state (Washington, Dakota de Sud, Dakota de Nord ș.a.) au mai fost prospectate 4,4 milioane tone minereu conținînd 11 000 tone uraniu. Conținutul mediu de uraniu în rezervele de minereu ale S.U.A. este relativ mare, 0,24%. Adesea uraniul este însoțit de vanadiu sau cupru la conținuturi exploatabile.

Prezentarea uzinelor se face de către autori în mod sistematizat, ținînd seama de schemele tehnologice de prelucrare a materiei prime. Astfel, sînt prezentate în primul rînd uzinele care folosesc schema cu leșierea acidă urmată de sorbția uraniului pe ioniții Down Mining în statul Washington (360 000 t minereu/24 h) și Lucky Mac Uranium, la care sorbția se practică din soluții limpezite, Edgemont, Gas Hills, Maybell ș.a. la care sorbția se efectuează direct din tulbureală. Leșierea acidă urmată de extracția uraniului cu solvenți organici se întîlnește la uzina din Grants (New Mexico) unde drept solvent se folosește o soluție de alchilamină în petrol și alcool izodecilic. La uzina Vitro-Uranium din Salt-Lake City (Utah) drept agent pentru extracția uraniului din soluțiile acide este folosit acidul dodecilfosforic. La uzina Grand Junction (Colorado) se extrage pe lîngă uraniu, vanadiul, iar la uzina Shiprock s-a trecut la extracția uraniului și a vanadiului din soluțiile acide, cu ajutorul acidului di-2-etilhexilfosforic urmată de reextracția cu o soluție 10 % $Na_2CO_3$. În carte sînt prezentate, de asemenea, uzinele ce folosesc schema alcalină de prelucrare a minereurilor carbonatate. Astfel, minereul din zăcămîntul Ambrosia Lake este prelucrat la uzinele Phillips Petroleum și Homestake New Mexico Partners prin leșierea cu soluții de sodă în agitatoare tip Pachucas. Separarea fazelor se face prin decantare și filtrare, din soluție limpezită precipitîndu-se diuranatul cu ajutorul hidroxidului de sodiu. La uzina Phillips Petroleum funcționează cele mai mari agitatoare „Pachucas" din S.U.A. (volumul ~ 500 $m^3$).

Uzina Bluewater a companiei Anaconda are capacitatea maximă de 3 170 t/24 h. Ea folosește o schemă mixtă de prelucrare a minereurilor. O secție prelucrează minereul silicatat după schema acidă cu $H_2SO_4$, combinată cu sorbția pe ioniți, în timp ce altă secție prelucrează minereuri carbonatate (70 % $CaCO_3$) prin leșiere cu $Na_2CO_3$ + $NaHCO_3$ în autoclave ($t$ = 115°C, $p$ = 5 atm). Tot după o schemă sodică lucrează singura uzină aparținînd statului, care este și cea mai veche în S.U.A., uzina de la Monticello (Utah). Ea a fost dată în funcțiune în anul 1949.

Autorii prezintă pe lîngă datele tehnologice o serie de informații de ordin economic. Astfel, investiția specifică constituie în mediu 10 000 dol/t, 24 h. Se remarcă de asemenea numărul redus de salariați la întreprinderile de prelucrare a minereurilor uranifere. De exemplu, la mina și fabrica Down Mining lucrează în total 100 oameni din care 7 — personal administrativ, 20 — mină, 70 — uzină, 4 — laborator. Productivitatea specifică la această uzină este de 6,4 t.

În Canada prelucrarea minereurilor uranifere, stimulată de contractele avantajoase încheiate cu Comisia pentru Energia Atomică din S.U.A. a căpătat o largă dezvoltare după descoperirea conglomeratelor uranifere din raionul Blind-River și a uraniului din pegmatitele zăcămîntului Bankraft (Ontario). În aceste raioane s-au construit în intervalul 1955—1958, 14 uzine cu o capacitate totală de 30 000 t/24 h, care în 1959 au furnizat 70 % din producția de uraniu a Canadei. Pe locul al 2-lea se găsesc uzinele din raionul lacului Athabaska (Beaverlodge, Gunnar, Lorado) care produc 27 % din uraniul extras pe teritoriul Canadei, restul de 3 % fiind produs la fabrica de la Port-Radium de pe malul Lacului Ursului Mare. Autorii observă că în legătură cu reducerea cererii de uraniu în Statele Unite, fabricile din Canada resimt în momentul de față o perioadă de criză.

O serie de particularități interesante prezintă industria uraniului din Republica Sudafricană, legate în special de faptul că uraniul se găsește împreună cu aurul în conglomeratele de Witwatersrand (cap. IV al cărții). Conținutul de aur în minereul inițial este de 10—17 g/t, el crește pînă la 31 g/t în zonele de cementare iar în unele cazuri particulare atinge 3 kg/t. Conținutul de uraniu în cele 1 miliard tone rezerve de perspectivă din Witwatersrand este de 0,024—0,030 %. Schemele tehnologice de extracție a uraniului cuprind în general cianurarea aurului urmată de leșierea cu acid sulfuric a uraniului din reziduurile cianurării și de extracția lui din soluțiile limpezite cu ajutorul ioniților puternic bazici. Din eluat se precipită diuranatul

cu amoniac. Consumul anual de 49 000 t acid sulfuric, necesar leşierii, este acoperit prin fabricarea lui din piritele obţinute prin flotarea reziduurilor cianurării. Întrucît uraniul se extrage nu numai din reziduurile cianurării curente ci şi din „sterilul" vechilor exploatări, s-a organizat transportul hidraulic al nisipurilor din halde la fabricile de extracţie a uraniului. Lungimea maximă a conductelor pentru tulbureală este de 19 km (Babrosko-Ellaton), capacitatea maximă de transport fiind 2 660 t solid/24 h (Ellaton-Stilnountain). Tulbureala este pompată la raportul $S : L = 1 : 1$, cu viteza medie de circa 1 m/s, condiţii în care nu se observă înfundarea conductelor.

În capitolul V se prezintă uzinele de prelucrare a minereului uranifer din Australia iar în capitolul VI uzinele din Franţa. Dintre ţările capitaliste din Europa, Franţa prelucrînd 4 100 tone minereu uranifer în 24 h ocupă primul loc. Rezervele ei apreciate la 17 milioane tone minereu sînt grupate în special în Masivul Central şi în Vendeea. Uzina Bois Noir (dep. Puis de Dôme) prelucrează minereul după o schemă cuprinzînd sortarea radiometrică, prepararea în medii dense şi flotaţia cu acid oleic şi xantaţi urmate de tratamentul hidrometalurgic al produselor intermediare cu acid sulfuric şi extracţie cu tributilfosfat. La întreprindere lucrează în total 602 salariaţi (mină, fabrică şi uzină), productivitatea specifică fiind de 1,65 t/om. Concentratele fabricei Bois Noir sînt livrate uzinei de la Guégnon (dep. Saône et Loire) care funcţionează în momentul de faţă după o schemă acidă cu purificarea sodică a soluţiilor. Uzina din Escarpière (Vendeea) foloseşte de asemenea leşierea acidă (consumul de $H_2SO_4$ — — 30—80 kg/t) separarea uraniului făcîndu-se cu ajutorul ioniţilor, eluţiei cu clorură de sodiu urmată de precipitarea cu oxid de magneziu.

În capitolele următoare se prezintă uzina de la Shinkolobve din Congo (cap. VII) uzinele din Anglia (cap. VIII) şi din Suedia (cap. IX). În ultimul capitol al cărţii se dă o vedere generală asupra procedeelor tehnologiei de prelucrare a minereurilor uranifere din ţările capitaliste.

Fără îndoială, cartea reprezintă lucrarea cea mai completă şi mai multilaterală asupra industriei uraniului din ţările capitaliste. Ea se deosebeşte de celelalte lucrări de acest gen, prin caracterul ei mai general, iar de lucrările Conferinţelor de la Geneva (1955, 1958) prin modul de sistematizare, prin selectarea şi aprecierea critică a lucrărilor citate (literatura citată : 176 surse, pînă în ianuarie 1961).

*S. Tătaru*

Н. С. ВЛАСОВА, В. И. КЛАССЕН, И. Н. ПЛАКСИН, *Исследование действия реагентов при флотации каменных углей* (Cercetarea acţiunii reactivilor la flotaţia cărbunilor). Издательство Академии наук СССР, Москва, 1962, 170 стр.

Dacă în cazul flotaţiei minereurilor — pe baza extrem de numeroaselor studii şi cercetări efectuate — sînt binecunoscute proprietăţile de flotaţie şi modul de acţiune al reactivilor specifici, în cazul flotaţiei cărbunilor se face remarcată încă lipsa unor date, suficient de fundamentate, privitor la interacţiunea reactivilor de flotaţie cu cărbunii, sau cu alte cuvinte privitor la influenţa structurii şi compoziţiei reactivilor specifici asupra proprietăţilor lor de flotaţie, mecanismul acţiunii reactivilor etc.

Pentru acest motiv, în cazul flotaţiei cărbunilor, la rezolvarea unei probleme industriale importante, ca aceea a alegerii celor mai eficienţi reactivi de flotaţie, se porneşte de obicei de la rezultatele unor încercări experimentale, care numai în unele cazuri sînt bazate pe consideraţii teoretice, de multe ori avînd un caracter empiric.

De aceea lucrarea *Cercetarea acțiunii reactivilor la flotația cărbunilor* de N. S. Vlasova, V. I. Klassen și I. N. Plaxin, recent apărută în editura Academiei de științe U.R.S.S., este binevenită.

Lucrarea cuprinde patru părți. Prima parte se referă la proprietățile cărbunilor și la metodele de cercetare ale acestora.

După ce în primul capitol al acestei părți se face o clasificare a cărbunilor din punctul de vedere al preparabilității lor, în cel de-al doilea sînt prezentate metodele de cercetare folosite. Este luat în considerare un complex de metode fizico-chimice care au fost perfecționate și adaptate condițiilor date. Astfel sînt prezentate metode pentru determinarea potențialului electrocinetic al suprafeței particulelor de cărbune și steril la acțiunea reactivilor, măsurarea căldurii de udare a cărbunilor cu apa în prezența reactivilor, determinarea concentrației ionilor de hidrogen, determinarea stabilității de fixare a reactivilor ș.a.

În partea a doua — cea mai amplu tratată — se examinează acțiunea diferitelor grupe de reactivi la flotația cărbunilor. Studiile și cercetările ale căror rezultate sînt prezentate în cele 8 capitole ale acestei părți sînt axate pe următoarele direcții principale : determinarea influenței compoziției moleculare și a structurii unor reactivi asupra proprietăților lor de flotație ; verificarea capacității de flotație a diferitelor combinații de compuși încercați individual, cu scopul determinării de noi reactivi care să contribuie la perfecționarea flotației cărbunilor.

Proprietățile de flotație ale compușilor organici luați individual au fost determinate funcție de compoziția grupelor polare care intră în molecula compusului, numărul grupelor polare, distribuția lor, lungimea radicalului hidrocarbonat ș.a.

Cercetările au fost efectuate cu o serie de substanțe organice care prezentau complecși aciclici și izociclici ce satisfăceau condițiilor impuse : alcooli alifatici, acizi grași, compuși aromatici simpli cu grupe polare OH, COOH, $NH_2$, $SO_3$, fenoli monoatomici și multiatomici, compuși apolari simpli și complecși.

Partea a treia a lucrării care cuprinde 4 capitole, tratează pe scurt influența concentrației ionilor de hidrogen asupra flotației cărbunilor.

Ultima parte se ocupă în cadrul a două capitole cu cercetarea posibilităților de aplicare a noilor reactivi pentru flotația cărbunilor, recomandați pe baza cercetărilor efectuate și verificarea lor industrială. Rezultatele încercărilor industriale efectuate au pus în evidență utilitatea aplicării lor pe scară largă.

Cercetările efectuate și rezultatele lor, prezentate în această lucrare, fără să epuizeze problemele studiate, clarifică unele aspecte ale interacțiunii reactivilor de flotație cu cărbunii. Datele obținute permit să se tragă concluzii practice, ele fiind deosebit de utile atît cercetătorilor cît și specialiștilor care se ocupă cu problemele flotației cărbunilor.

*C. Pandelescu*

* * * *ANNOTATED METALLOGRAFIC SPECIMENS*. Special series. Metallurgical Services, Betchworth, Surrey, England, 1961.

1. *Introductory practical metallography* de A. R. Bayley.
2. *The aluminium-copper-silicon system* de D. Lloyd Thomas.

Colecțiile de probe metalografice explicate, au fost introduse de „Metallurgical Services" în 1960, cu scopul de a pune la îndemîna celor interesați din laboratoarele de învățămînt, de cercetare sau cele industriale, serii de probe de dimensiuni obișnuite însoțite de note care

indică procedeul de preparare al aliajelor, analizele chimice şi detalii complete referitoare la microstructură.

Seriile de probe care au fost pregătite pînă în prezent cuprind :

1. Aliaje de aluminiu turnate (10 probe),
2. Aliaje de aluminiu extrudate (7 probe),
3. Aliaje de lagăre şi tipografie (6 probe),
4. Fonte cenuşii şi albe, în care se pune în evidenţă influenţa carbonului şi a siliciului asupra structurilor fontelor cenuşii şi influenţa carbonului şi a fosforului asupra fontelor albe (13 probe),
5. Fonte de turnătorie (6 probe),
6. Fonte maleabile şi cu grafit nodular (7 probe),
7. Fonte aliate (8 probe),
8. Cupru turnat şi prelucrat mecanic (10 probe),
9. Bronzuri de aluminiu (10 probe),
10. Alame ordinare şi aliate (16 probe),
11. Bronzuri (7 probe),
12. Aliaje de magneziu (6 probe),
13. Oţeluri carbon şi slab aliate (18 probe),
14. Oţeluri puternic aliate (7 probe),
15. Oţeluri turnate (7 probe).

Probele sînt prezentate ca serii care cuprind aspectele fundamentale ale structurilor metalografice şi în acelaşi timp se referă la un domeniu larg de materiale industriale feroase şi neferoase în stare turnată, prelucrată mecanic sau termic.

Primele două lucrări apărute cuprind :

1. *Introductory practical metallography* de A. R. Bayley, un curs de bază introductiv care prezintă o schemă a metalografiei prin intermediul a 37 probe.

Lucrarea începe cu o scurtă discuţie asupra structurii poliedrice a metalelor, a naturii cristalelor metalice (metale pure, soluţii solide şi compuşi intermetalici) şi a amestecurilor de cristale. Structurile sînt discutate în legătură cu modul de formare, aşa cum rezultă din diagramele de echilibru.

În continuare se dau informaţii practice referitoare la luarea probelor, lustruire, atac şi examinare microscopică.

Deşi sînt descrise o serie de amănunte practice interesante, referitoare la tehnica pregătirii probelor metalografice, materialele întrebuinţate sînt indicate prin denumiri comerciale şi prin aceasta îngrădesc posibilitatea de aprovizionare şi scad interesul informaţiilor.

Cea mai importantă parte a lucrării se referă la structurile probelor indicîndu-se în fiecare caz reactivii de atac specifici şi analizîndu-se în detaliu aspectele structurale în legătură cu biografia materialului.

Corelaţia între structură şi proprietăţi este mai puţin subliniată. În legătură cu aceasta, deşi se dă la început o indicaţie asupra domeniului de mărimi ale elementelor structurale şi se accentuează legătura între mărimea cristalelor şi factorii care determină formarea structurii, indicaţiile sînt calitative ; faptul că schiţele nu sînt însoţite de indicarea măririi, face ca acest aspect să rămînă neprecizat.

Microstructurile ilustrează textul care prezintă într-o formă uşor accesibilă : 1 — cristalizarea metalelor pure, a soluţiilor solide şi compuşilor (structuri de turnare alcătuite dintr-o singură fază) ; 2 — reacţiile de formare ale eutecticilor şi peritecticilor (structuri de solidificare alcătuite din două faze) ; 3 — transformări în stare solidă în care sînt ilustrate principiile

tratamentelor termice și 4 — efectul prelucrărilor mecanice și a recristalizării discutîndu-se aici și influența incluziunilor.

2. *The aluminium-copper-silicon-system* de D. Lloyd lucrare ce se referă la structurile de turnare ale unor aliaje ternare din sistemul aluminiu-cupru-siliciu.

Sînt analizate structurile a 14 probe preparate din materiale suprapure; în plus pentru fiecare aliaj este trasată curba inversă de răcire.

Compozițiile au fost alese așa încît să acopere domeniul aliajelor bogate în aluminiu din sistemul ternar. Patru aliaje sînt binare și anume aliaje hipo- și hipereutectice de Al-Cu și Al-Si. Celelalte zece sînt aliaje ternare care au structuri alcătuite din trei faze și compoziția este aleasă așa ca să ilustreze cele trei faze primare diferite și separările celor trei eutectice binare, înaintea solidificării eutecticului ternar.

În lucrare este indicată comportarea acestor aliaje în cursul solidificării cu detalii asupra modului de elaborare al aliajelor, de preparare al probelor metalografice și analiza lor termică.

Sistemul Al-Si-Cu a fost ales întrucît ilustrează un sistem ternar relativ simplu, care pe de altă parte formează baza unui număr de aliaje industriale.

*G. Dan*

J. B. NEWKIRK, J. H. WERNICK, *Direct Observations of Imperfections in Crystals* (Observarea directă a imperfecțiunilor în cristale). Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York — London 1962, 617 p.

Cartea cuprinde comunicările de la Conferința tehnică defășurată la St. Louis (statul Missouri) în 1—2 martie 1961, sub egida Comitetului de chimia și fizica metalelor, a Societății metalurgice și a Institutului american al inginerilor de mine, metalurgie și petrol.

Cele 29 de comunicări sînt grupate în trei părți principale ale lucrării și anume : partea I, *Referate generale*; partea a II-a, *Microscopia optică și electronică*; partea a III-a, *Metode topografice de difracție.*

Din prima parte se remarcă referatul de sinteză al lui J. W. Mitchell despre *Observarea directă a dislocațiilor în cristale cu microscopul optic și electronic* care constituie o trecere în revistă a metodelor experimentale de detectare a dislocațiilor prin figuri de atac, decorare internă, microscopie electronică și roentgenostructurale. Ultimile metode sînt dezvoltate în referatul lui W. W. Webb despre *Topografia difracției razelor X*. Cea mai nouă tehnică experimentală în acest domeniu este prezentată de E. W. Müller în referatul *Observarea directă a imperfecțiunilor cristaline la microscopul cu cîmp ionic* care mărește de peste un milion de ori, permițînd punerea în evidență a repartizării atomilor în rețele cristaline.

Partea a II-a grupează o serie de comunicări de un deosebit interes metalografic. Dintre acestea se pot cita : F. W. Young, *Despre formarea dislocațiilor de-a lungul particulelor precipitate de* $Cu_2O$ *în* Cu ; J. D. Livingston : *Dislocații pozitive și negative în cupru* ; W. M. Hirthe și colaboratori : *Dislocații și deformarea plastică în monocristalele de bioxid de titan* ; B. W. Strayer și colaboratorii : *Folosirea microscopului cu cîmp de emisie în studiul dislocațiilor helicoidale* ; E. Smith : *Rolul defectelor reticulare în precipitarea carbonului din fierul* $\alpha$ ; A. S. Keh, *Aranjarea dislocațiilor în fierul* $\alpha$ *în timpul deformării și recristalizării* ; A. Benson și colaboratorii : *Substructurile de dislocații în molibdenul deformat și recopt* etc.

În mod deosebit se remarcă comunicarea lui S. Amelinckes și P. Delavignette despre *Dislocații în structurile reticulare* în care se analizează configurația geometrică a dislocațiilor

și calculul energiilor de distorsionare a rețelei cristaline. Se descrie o tehnică originală care este aplicată pentru grafit, talc, sulfură de molibden și nitrură de aluminiu.

Partea a III-a tratează în special metodele de detectare a dislocațiilor cu ajutorul difracției razelor X. Dintre acestea se remarcă cele cuprinse în comunicările următoare : C. S. Barrett, *Determinarea recristalizării printr-o tehnică difractometrică*; R. H. Bragg, *Studiul direct al imperfecțiunilor în cristalele aproape perfecte*; U. Bonse, *Imaginea roentgenografică a cîmpului distorsiunilor reticulare de-a lungul dislocațiilor unice*; K. Kohra, *Observarea roentgenografică a defectelor reticulare folosind un cristal monocromator* etc. O altă serie de comunicări se referă la metalografia materialelor semiconductoare și anume : A.E. Jenkinson, *Studii topografice de difracție a razelor X a dislocațiilor în siliciu preparat prin flotare zonară*; G. H. Schwuttke, *Microscopia prin difracția razelor X a impurităților în monocristalele de siliciu prin contrast la extincție*; V. Gerold și F. Maier, *Observarea airectă a dislocațiilor în germaniu prin metoda roentgenografică*. Alte probleme metalografice sînt desbătute în comunicările : S. Ogawa și D. Watanabe, *Observarea directă a domeniilor antifazice în aliajele ordonate $Cu_3Pd$ cu ajutorul microscopului electronic*; Y. Nakayama și colaboratori, *Substructura și configurația dislocațiilor în tungsten*; H. W. Schadler, *Corelația dintre figurile de atac și dislocații în tungsten* și altele.

Sistematizarea materialului este judicios efectuată și problemele prezentate sînt de înalt nivel științific. La toate comunicările s-au adăugat referințe bibliografice și în unele cazuri s-au tipărit discuțiile purtate de specialiști în legătură cu problema respectivă. Cartea este ilustrată cu diagrame și micrografii de bună calitate. Problemele tratate în volum pot interesa pe cercetătorii științifici și specialiștii care lucrează în domeniul metalurgiei fizice și cristalografiei, precum și pe toți acei care doresc să aprofundeze principiile și tehnica experimentală a detectării imperfecțiunilor structurale în cristale.

*Marius Protopopescu*

— *Исследования по коррозии металлов.* Труды Института физической химии, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1960.
— *Бетатронная Гамма — Дефектоскопия стали.* Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1961.
— *Вопросы физики металлов и металловедения*, Издательство Академии Наук Украинской ССР, Киев, 1962.
— *Горячая обработка металлов.* Издательство Академии Наук Украинской ССР, Киев, 1960.
— А. Е. ЛЕВАШОВ, *Элементарные частицы.* Издательство Киевского Университета, Киев, 1 часть, 135 стр., 1960.
— В. В. ГРИГОРЬЕВА, В. М. КЛИМЕНКО, *Сплави на основы карбиду хрому.* Видавінтво Академії Наук Українской Р.С.Р., Київ, 1961.
— В. М. ШИБИКО, *Проектирование кинематических схем кулачковых механизмов с плоскими толкателями.* Издательство Львовского государственного университета имени Ивана Франко, Львов, 1960, 47 стр.
— *Превращения в сплавах и взаимодействие фаз.* Издательство Академии Наук Латвийской ССР, Рига, 1961.
— *Физика твердого тела.* Том 4, вып. 2, Издательство Академии Наук СССР, Москва-Ленинград, 1962.
— *Порошковая металлургия.* Издательство Академии Наук Украинской ССР, Киев, 1961.
— Известия на Техническия Института, книга 9—10, Софиа, 1960.
— Scientia Sinica, 1962, No. 2, Academia Sinica, Pekin.
— R. ROMPE, *Über die Entwicklung der Beziehungen von Grundlagenwissenschaften und Technik.* Technische Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, 1961.
— *Rudy i Metale Mieżelazne.* No. 8, Instytut Metali Nieżelaznych „IMEN" Gliwice, 1962.
— *Publications of the Technical University for heavy industry.* Miskolc, 1962.
— *Conference on Unwanted Variation in Steel Composition — Cause and Effect.* Papers by J. Strawson, J. Nicol, S. Senior, T. Urie B. Sc., H. S. Bavister, P. E. Clary, M. Gr. Gemmil B. Sc., H. F. Tremlett B. Sc., Glasgow 11th May, 1962.
— R. ROLSTEN, *Iodide Metals and Metal Iodides.* John Wiley & Sons, London and New York, 1962.
— J. S. LUBAHN, *Plasticity and Creep in Metals.* John Wiley & Sons, London and New York, 1962.
— W. A. KNEPPER, *Agglomeration.* John Wiley & Sons, London and New York, 1962.

— J. B. NEWKIRK & J. H. WEINIK, *Direct observation of imperfections in crystals.* John Wiley & Sons, London and New York, 1962.

— *Research Report 1957—1960.* Royal School of Mines, London, 1960.

— *South African Council for Scientific and Industrial Research.* Seventeenth Annual Report, Pretoria, 1961.

— *Bibliography on Cobalt-Nickel Coatings.* Bruxelles, 1961.

— *Engenharia.* Mineraçao e Metalurgia, No. 206, Rio de Janeiro, 1962.

— *Repertorio de las Empresas Siderurgicas Latinoamericanas* (ILAFA) Santiago de Chile, 1960/1961.

— G. DELBART, A. CONSTANT et A. CLERC, *Courbes de transformation des aciers de fabrication française.* vol. III et IV. IRSID (Institut de Recherches de la Sidérurgie Française) St.-Germain-en-Laye.

— L. SEPTIER, M. FAURE, P. ETIENNE, *Injection d'oxygène pur sous la flamme des fours Martin chauffés par des combustibles froids, résultats industriels obtenus dans deux aciéries Martin françaises.* IRSID, St.-Germain-en-Laye, 1961 (Extrait de la Revue de Métallurgie, 1961, No. 9).

— P. M. FOURT, *Élaboration de la fonte dans le haut-fourneau.* IRSID, Maizières-les-Metz (Moselle) 1962.

— R. BERRUX, G. CHANTY, M. BOUCRAUT, *Essai d'utilisation de coke de fluidisation à l'atelier d'agglomération d'Hayange 11—14 Août 1961* (Texte présenté à la Journée de la Fonte, le 15 Décembre 1961) IRSID, Lorraine-Escaut, 1961.

— P. EMERY, *Influence de l'enrichissement des minerais lorrains sur la composition des laitiers de haut fourneau.* IRSID, Commission des hauts fourneaux, Lorraine-Escaut, 1960.

— S. BESNARD, *Influence de la haute pureté du fer sur son aptitude au chargement en protons (hydrogène cathodique) et sur sa fragilité à basse température* (Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris). Paris, 1961.

— H. SCHRÖTER, *Zur Kenntnis der Silicium- und Kohlenstoffsubhalogenide, besonders des* $(SiBr_2)_x$ *und des* $CCl_2$ (disertație). Technische Hochschule Aachen, 1960.

— H. NIEDERPRÜM, *Beiträge zur Kenntnis des Silicium-Stickstoff-Verbindungen* (disertație). Technische Hochschule Aachen, 1960.

— H. I. KREUDER, *Zur Kenntnis der Siliciumsubfluoride* (disertație). Technische Hochschule Aachen, 1961.

— W. FESTER, *Chemische und physikalisch-chemische Veränderungen von Polyacrylnitrilfasern nach Wärmebehandlungen* (disertație). Technische Hochschule Aachen, 1960.

— W. ANSELMENT, *Über die ternäre Metall-Bornitride* (disertație) (Aus Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie). Technische Hochschule Stuttgart, 1960.

— Journal of the Institution of Engineers, No. 10, Calcutta, 1962.

— Bulletin of the Institution of Engineers, No. 10, Calcutta, 1962.

— *Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, 28 sept. — 1er oct. 1960.* Comptes rendus, Università degli studi di Ferrara, 1961.

— L. CAVALARO, G. TRABANNELLI, F. ZUCCHI, *Applicazione della metodica potenziodinamica allo studio del comportamento di acciai inossidabili in vari mezzi di attaco* (Comunicazione svolta all'Accademia delle Scienze di Ferrara nella seduta del 6 Luglio 1961) Estratto dagli Atti dell'Accademia delle Scienze di Ferrara, vol. 39, Ferrara 1960—1961.

— A. BETTI, L. CAVALLARO, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, *Potentiodynamic analysis of the influence of surface active agents on the corrosion resistance of common and stainless steels in aqueous solutions.* Universita degli studi di Ferrara (Centro Studi sulla corrosione „Aldo Dacco"), 1961.
— Fe + Zn, No. 1, — Associaçao Europea Zincatura Generale — Milano, Autumno, 1961.
— Tetsu-To-Hagané Overseas, vol. 1, No. 3, Tokyo, 1961.
— Mining and Metallurgy Quarterly, No. 1, Ljubljana, 1962.
— Mineria y Metalurgia, No. 256, Madrid, 1962.
— G. BROGREN, *A double-crystal spectrometer for work in vacuum region* (Avd. Allm. Vetensk per) Transaction, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1961.
— A. BRAUNSTEIN, *The magnetic field in iron with variable permeability* (Avd. Elektroteknik) Transaction, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1961.
— A. ISHMARU, G. HELD, *Analysis and Synthesis of Radiation Patterns from circular apertures.* University of Washington Engineering Experiment Station, Reprint 171 (Can. Jour. Physics) vol. 38 (1960).
— STREET E. ROBERT, *A Study of Boundary Conditions in Slip-flow Aerodynamics.* University of Washington Engineering Experiment Station, Reprint 172 (Rarefied Gas Dynamics, Pergamon Press) 1960.

## LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

### METALURGIE

A. CĂLUȘARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 320 p. + 3 pl. 21,40 lei.

### MECANICĂ APLICATĂ

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU AL. NICA O. BIȚĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul proiectare, ungere)**, 436 p., 23, 70 lei.

### AUTOMATIZARE

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori**, vol. I, 142 p., 8,25 lei; vol. II, 156 p., 8,55 lei.

# E R A T Ă

| Pag. | rîndul : | în loc de : | se va citi : | din vina : |
|---|---|---|---|---|
| 23 | 2 de jos | 1444 | 142,4 | autorului |
| 61 | tabela 11 rîndul 5 de jos | 80 | 50 | ,, |

Din

**STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE**

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2 dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei);
anul VII, 1962, 4 n-re (a 6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27, sau la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Se pot comanda şi prin poştă la secţia „Cartea prin poştă" de pe lîngă Librăria Academiei R.P.R. sau la librăria

CARTEA PRIN POŞTĂ

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 c. 5011

43.834

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VIII
1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

OROSZLÁNOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTI 1883

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL VIII

1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

*COMITETUL DE REDACȚIE*

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil*; L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție*.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VIII, nr. 2 1963

## SUMAR

*METALURGIE FIZICĂ*

Pag.

B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU şi H. HUBERT, Influenţa borului asupra descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10 . . . . . 111

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ŞT. IONESCU şi MARIA SOLACOLU, Aspecte ale procesului de formare a bainitei în cîteva oţeluri carbon şi aliaje Fe-C-Mn . . . . . 131

MARIA BOLGIU şi OVIDIU BOLGIU, Observaţii asupra aluminiului . . . 155

*TEORIA PROCESELOR METALURGICE*

M. ISPAS, L. DUMITRU şi E. SEGAL, Unele aspecte ale folosirii gazului metan în procesul de reducere . . . . . 179

L. SOFRONI şi E. NICOLOIU, Cercetări privind descompunerea gazului metan în timpul barbotării în fonta lichidă . . . . . 191

*PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE*

V. CÎNDEA-MUNTEAN, Studiul cineticii de degazare a cărbunilor . . . . . 201

*APLICAŢIILE ENERGIEI NUCLEARE ÎN METALURGIE*

ELENA LĂBUŞCĂ, NICOLAE ANDREESCU şi CORNELIA MOŢOC, Efectele iradierii cu neutroni asupra structurii şi proprietăţilor magnetice ale feritelor de mangan şi lithiu de mare permeabilitate . . . . . 215

*INFORMAŢII* . . . . . 231

*RECENZII* . . . . . 235

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

# ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VIII, nº 2 1963

## SOMMAIRE

*MÉTALLURGIE PHYSIQUE* Page

B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU et H. HUBERT, Influence du bore sur la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 . . . 111

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ȘT. IONESCU et MARIA SOLACOLU, Aspects du processus de formation de la bainite dans quelques aciers au carbone et alliages Fe-C-Mn . . . . . 131

MARIA BOLGIU et OVIDIU BOLGIU, Observations sur l'aluminium . . . . . 155

*THÉORIE DES PROCESSUS MÉTALLURGIQUES*

M. ISPAS, L. DUMITRU et E. SEGAL, Quelques aspects de l'utilisation du méthane naturel dans le processus de réduction . . . . . 179

L. SOFRONI et E. NICOLOIU, Recherches concernant la décomposition du méthane naturel pendant son barbotage dans la fonte liquide . . . . . 191

*PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES*

V. CÎNDEA-MUNTEAN, Étude de la cinétique de dégazéification des charbons 201

*APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE À LA MÉTALLURGIE*

ELENA LĂBUȘCĂ, NICOLAE ANDREESCU et CORNELIA MOȚOC, Effets de l'irradiation à neutrons sur la structure et les propriétés magnétiques des ferrites de manganèse et lithium, à grande perméabilité . . . . . 215

*INFORMATIONS* . . . . . 231

*COMPTES RENDUS* . . . . . 235

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

# ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VIII, № 2 1963

## СОДЕРЖАНИЕ

*МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ* Стр.

Б. РОТЕНШТЕЙН, Н. ДРЭГАН, Л. СТАЙКУ и Х. ХУБЕРТ, Влияние бора на изотермический распад аустенита в стали 40С10 . . . . . 111

ТРАЯН ДУМИТРЕСКУ, КОНСТАНТИН Ш. ИОНЕСКУ и МАРИЯ СОЛАКОЛУ, Аспекты процесса образования бейнита в некоторых углеродистых сталях и сплавах Fe-C-Mn . . . . . 131

МАРИЯ БОЛДЖИУ и ОВИДИУ БОЛДЖИУ, Новые данные относительно алюминия . . . . . 155

*ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ*

М. ИСПАС, Л. ДУМИТРУ и Е. СЕГАЛ, Некоторые стороны применения природного газа в процессах восстановления . . . . . 179

Л. СОФРОНИ и Е. НИКОЛОЮ, Исследование разложения природного газа во время его барботирования в жидком чугуне . . . . . 191

*ОБРАБОТКА РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

В. КЫНДЯ-МУНТЯН, Исследование кинетики дегазации углей . . . . 201

*ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ*

ЕЛЕНА ЛЭБУШКЭ, НИКОЛАЕ АНДРЕЕСКУ и КОРНЕЛИЯ МОЦОК, Эффекты облучения нейтронами на структуру и магнитные свойства ферритов марганца и лития большой проницаемости . . . . 215

*ИНФОРМАЦИИ* . . . . . 231

*РЕЦЕНЗИИ* . . . . . 235

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

# INFLUENȚA BORULUI ASUPRA DESCOMPUNERII IZOTERME A AUSTENITEI ÎN OȚELUL 40C10

DE

B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU și H. HUBERT

Cu toate că oțelurile aliate cu bor tind să obțină o tot mai mare aplicare în construcția de mașini, cercetările cu privire la descompunerea izotermă a austenitei în aceste oțeluri sînt relativ puține la număr. Mai numeroase sînt cercetările care au avut ca scop să explice mecanismul prin care prezența borului în compoziția oțelurilor influențează asupra călibilității acestora. Acest fapt este de altfel explicabil, prin aceea că adaosuri homeopatice de bor conduc la creșterea sensibilă a călibilității oțelurilor, făcînd posibilă înlocuirea din compoziția acestora a elementelor deficitare, cum ar fi nichelul și molibdenul. Pe de altă parte însă, aceste cercetări au clarificat parțial și problema influenței borului asupra descompunerii izoterme a austenitei, deoarece călibilitatea oțelurilor este determinată în esență de viteza critică de răcire, adică de stabilitatea austenitei subrăcite la diverse temperaturi din intervalele perlitic și bainitic.

Prin numeroase cercetări [1] ... [6] s-a stabilit că borul influențează asupra stabilității relative a austenitei subrăcite prin modificarea vitezei de formare a germenilor de ferită și bainită superioară. Görlich și Stein [7] aduc însă dovezi experimentale și teoretice că și formarea germenilor de perlită este întîrziată datorită borului.

Cu privire la mecanismul influenței borului asupra stabilității relative a austenitei subrăcite s-au format mai multe puncte de vedere.

Mărirea stabilității austenitei subrăcite, atribuită de unii cercetători creșterii grăuntelui austenitic datorită prezenței borului [8], s-a dovedit o ipoteză nesatisfăcătoare, întrucît borul îmbunătățește călibilitatea și a oțelurilor cu grăunte austenitic fin, dezoxidate cu aluminiu și denitrurate cu titan.

Numeroase alte puncte de vedere au comună ideea că borul se concentrează la rosturile grăunților de austenită și, acționînd asupra

proprietăților materiei acestor rosturi, modifică susceptibilitatea la transformare a austenitei subrăcite. După Simcoe, Elsea și Manning [3], atomii de bor s-ar localiza în locurile cu defecte de rețea și prin aceasta ar coborî energia liberă a austenitei în aceste zone, micșorîndu-se astfel și energia disponibilă pentru transformare. Un conținut de 0,003% B ar corespunde tocmai numărului de defecte ale rețelei cristaline, în care caz energia liberă ar fi minimă, germinarea redusă și călibilitatea oțelului maximă.

Kogan, Neimark, Pilețkaia și Entin [9] susțin că borul determină creșterea coeficientului de tensiune superficială la limita austenită — germene de fază nouă, ceea ce determină creșterea travaliului de formare a germenilor cu dimensiuni critice, capabili de a crește. După Vinarov [10], borul coboară tensiunea superficială. Aceasta ar micșora călibilitatea oțelului. Arharov susține însă că borul îmbogățind păturile superficiale ale grăunților de austenită, micșorează energia austenitei, astfel că $\Delta F\gamma$. $V$ să fie mai mare decît $\Delta\delta$ . $S$ ($V$ fiind volumul germenului, iar $S$ fiind aria suprafeței germenului).

Conform ipotezei lui Meskin [11], borul îmbogățește păturile intercristaline ale austenitei, fiind solubil într-o anumită limită. Presupunînd că borul formează cu fierul o soluție solidă interstițială, la fel ca și carbonul, aceasta duce la micșorarea diferenței de energie liberă dintre fazele $\gamma$ și $\alpha$, ceea ce îngreunează formarea germenilor de fază nouă, mărește stabilitatea austenitei și deci călibilitatea.

Görlich și Stein [7] arată că influența borului asupra transformării perlitice se explică tot prin concentrarea atomilor de bor la rosturile grăunților de austenită și micșorarea diferenței de energie liberă a fazelor în contact la rosturi.

În ceea ce privește cercetările efectuate pentru a studia influența borului asupra descompunerii izoterme a austenitei, menționăm lucrările [6], [12], [13], [14] și [15]. N. T. Gudțov și T. N. Nazarova cercetînd descompunerea izotermă a austenitei într-un oțel cu 0,3% C, circa 1,3 % Cr, Si și Mn și 0,0017% B, comparativ cu descompunerea austenitei într-un oțel de aceeași compoziție dar fără adaos de bor, ajung la următoarele concluzii : 1 — prezența borului conduce la o creștere considerabilă a perioadelor de incubație atît în intervalul perlitic, cît și intervalul bainitic, și 2 — din momentul începerii transformării, în oțelul cu bor viteza transformării crește și, ca rezultat, durata transformării complete se obține aproximativ aceiași ca și în oțelul fără bor.

Însă, din diagramele prezentate în *Atlas of Isothermal Transformation Diagrams*, U. S. Steel, 1950 (citat după [13]), reiese că într-un oțel cu 0,14% C ; 0,49% Cr ; 1,87% Ni ; 0,27% Mo și 0,003% B, atît perioadele de incubație, cît și duratele de timp necesare pentru transformarea completă a austenitei sînt mai mari decît acelea ale unui oțel similar dar nealiat cu bor. Se arată, de asemenea, că la oțelul cu 0,63% C ; 0,87% Mn și 0.0018% B, în timp ce perioadele de incubație sînt mai mari duratele de timp necesare transformării complete a austenitei în intervalul perlitic sînt de același ordin de mărime ca și la oțelul cu aceiași compoziție dar fără bor.

În sfîrșit, M. V. Pridanțev și colaboratorii [14], studiind comparativ un oțel de cementare aliat cu crom, cu și fără adaos de bor, stabilesc că în intervalul bainitic, atît perioadele de incubație, cît și duratele de timp necesare descompunerii complete a austenitei, sînt mai mari decît la oțelul fără bor. În intervalul perlitic ei nu au constatat o diferență sensibilă între acești parametri și afirmă că perioadele de incubație sînt aproximativ aceleași.

Analiza datelor din literatură arată următoarele :

— părerile după care influența borului asupra călibilității oțelurilor se manifestă doar prin întîrzierea germinării feritei și a bainitei superioare, nu sînt satisfăcătoare ; examinarea diagramelor descompunerii izoterme a austenitei arată că borul acționează și asupra germinării perlitei ;

— aportul pe care diagramele descompunerii izoterme a austenitei îl pot aduce la completarea datelor privind intensitatea cu care borul mărește călibilitatea oțelurilor ; ele arată în ce măsură prezența borului în oțelul respectiv micșorează viteza critică de răcire în intervalul perlitic, sau în intervalul bainitic ;

— datele existente în literatura de specialitate sînt insuficiente în ceea ce privește duratele necesare pentru descompunerea completă a austenitei în perlită, astfel că nu permit stabilirea precisă a influenței borului asupra sfîrșitului descompunerii izoterme a austenitei.

## MATERIALUL ȘI METODA DE CERCETARE

Cercetările au fost efectuate pe oțelurile de marca 40C10 cu și fără adaos de bor, a căror compoziție chimică este redată în tabela 1.

Oțelurile au fost elaborate într-un cuptor electric de 500 kg și turnate în lingouri de 170 kg. Probele pentru cercetare au fost obținute

*Tabela 1*

| Oțelul | Compoziția chimică, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | S | P | Cr | Cu | Al | B |
| 40C10 | 0,40 | 0,18 | 0,79 | 0,010 | 0,024 | 1,18 | 0,20 | 0,03 | — |
| 40C10B | 0,39 | 0,25 | 0,79 | 0,009 | 0,021 | 1,18 | 0,20 | 0,04 | 0,0026 |

prin prelucrare mecanică din țagle cu secțiunea de 65 × 65 mm. Aducerea probelor la diametrul de 3 mm și lungimea de 30 mm s-a făcut prin rectificarea probelor strunjite. După rectificare, probele au fost revenite timp de 0,5 ore la temperatura de 500°C.

Cinetica descompunerii izoterme a austenitei a fost studiată pe cale termomagnetică, utilizîndu-se o instalație de tipul anizometrului Akulov.

Studiul constituenților obținuți prin descompunerea austenitei în urma menținerii la diferite temperaturi a fost efectuat la un microscop

metalografic obișnuit, precum și la un microscop electronic de tip Tesla B3242. Micrografiile electronice au fost efectuate după replici în două trepte, colodiu-carbon, umbrite cu un aliaj de Pd-Au.

Punctele critice ale oțelurilor studiate au fost determinate pe cale dilatometrică, termomagnetică și microscopică. Punctele *Ac* și *Ar* au fost stabilite cu ajutorul unui dilatometru, cu viteza de încălzire și de răcire de circa 3 grade/min. Punctele *Ms* au fost stabilite pe cale microscopică, după o metodă similară celei a lui Greniger și Troiano [16], și termomagnetică, și au fost verificate prin calcul cu ajutorul formulelor lui Popov (citat după [17]) și Nehrenberg [18].

Nu s-a constatat o diferență între valorile punctelor critice ale oțelurilor cu și fără bor. Temperaturile punctelor critice sînt următoarele :

$$Ac_1 = 740°\,;\ Ac_3 = 780°\,;\ Ar_1 = 674°\,;\ Ar_3 = 725°\,;\ Ms = 325°C.$$

## REZULTATE EXPERIMENTALE

### 1. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN OȚELUL 40C10

Austenitizarea probelor din acest oțel s-a efectuat la temperatura de 840°C, timp de 10 min. Studiul cineticii descompunerii izoterme a austenitei și a constituenților rezultați în urma descompunerii a fost efectuat pentru temperaturile cuprinse între 720 și 320°C.

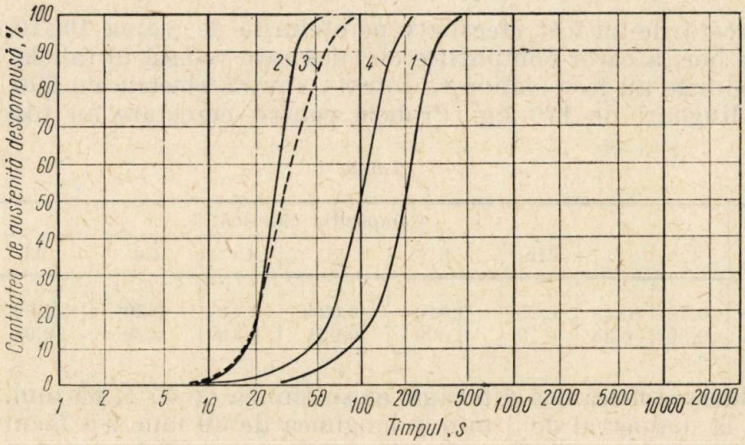



Fig. 1. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10 la temperaturile de : *1*—700°, *2*—660°, *3*—620°, *4*—580°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

Curbele reprezentînd cinetica descompunerii izoterme a austenitei sînt redate în figurile 1 ... 3, iar în micrografiile din figurile 4 ... 11 sînt reproduse unele structuri obținute în urma menținerilor izoterme la

diferite temperaturi — cu duratele indicate în figurile respective. Cu ajutorul datelor din curbele cinetice și a rezultatelor studiului micro-

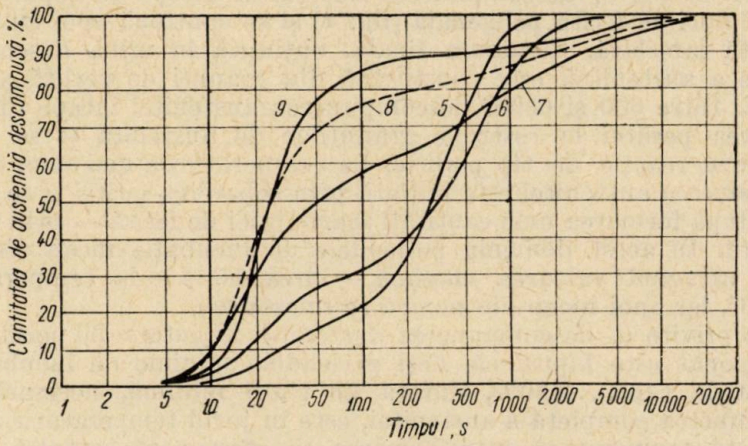



Fig. 2. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10 la temperaturile de : *5*—540° ; *6*—520° ; *7*—500° ; *8*—480° ; *9*—460°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

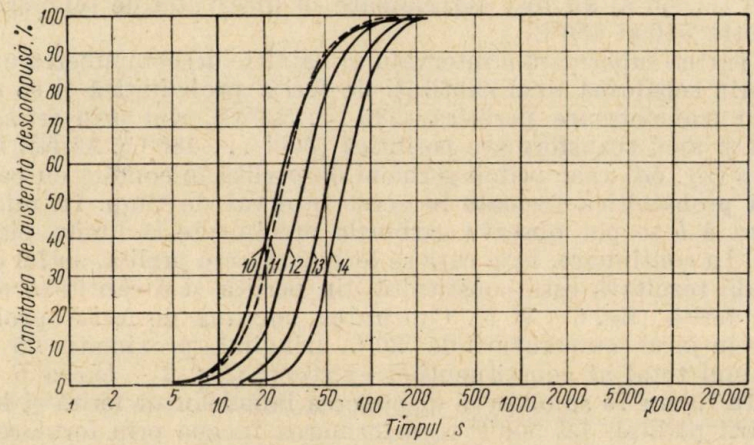



Fig. 3. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10 la temperaturile de : *10*—440° ; *11*—420° ; *12*—400° ; *13*—360° ; *14*—340°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

scopic efectuat s-a construit diagrama descompunerii izoterme pentru acest oțel, diagramă reprezentată în figura 12.

Din examinarea datelor existente și a materialelor grafice, s-a stabilit că în intervalul perlitic stabilitatea austenitei subrăcite scade o dată cu micșorarea temperaturii de menținere, avînd un minim în zona temperaturilor cuprinse între 620 și 610°C. Corespunzător cu această

variaţie, perioada de incubaţie scade de la circa 70 s — la 720°C — pînă la circa 7 s la temperatura de 620°C. În acest interval, la temperaturile mai mari de 630°C, descompunerea austenitei începe cu separarea unei cantităţi mici de ferită poligonală (fig. 4) şi se continuă apoi cu formarea de perlită lamelară. Structura finală, obţinută în urma descompunerii complete a austenitei, este constituită din grăunţi de perlită şi o reţea de ferită. Între 630 şi 600°C descompunerea austenitei începe direct prin germinarea perlitei la rosturile grăunţilor de austenită şi se continuă numai prin reacţie de tip perlitic. La temperaturile mai mici de 600°C, descompunerea austenitei este iniţiată prin separerea feritei şi se continuă apoi — după formarea unei cantităţi foarte mici de ferită — prin formarea de perlită. În acest domeniu perioadele de incubaţie încep din nou să crească, atingînd valoarea maximă — circa 15 s — la temperatura de 555-560°C, iar apoi încep din nou să se micşoreze.

Cu privire la descompunerea austenitei în intervalul perlitic, demn de menţionat este faptul că, deşi perioadele minime de incubaţie s-au constatat la 610 ... 620°C, durata de timp minimă, necesară pentru descompunerea completă a austenitei, este în jurul temperaturii de 650°C. La această temperatură transformarea se efectuează complet în urma unei menţineri de 60 s.

În intervalul bainitic stabilitatea minimă a austenitei subrăcite s-a constatat în jurul temperaturii de 480°C. Perioadele de incubaţie cele mai mici (4,5 ... 5,5 s) au fost determinate în intervalul de temperaturi cuprinse între 510 şi 430°C.

În partea superioară a intervalului bainitic descompunerea austenitei începe prin separarea unei cantităţi de ferită probainitică şi se continuă apoi prin transformare perlitică (585 ... 520°C), sau prin transformare bainitică şi apoi transformare perilitică (520° ... 480°C). Astfel, la 540°C, după 50 s (fig. 5*a*) apar primii germeni de perlită în contact cu particulele de ferită probainitică formate în acest interval de timp. În micrografia din figura 5 *b* se pot observa carburile precipitate la limita plachetelor de ferită. În continuare, faza care se formează este perlita, astfel că structura finală rezultată este constituită din perlită şi o cantitate destul de mare de ferită (fig. 6 *a* şi *b*). Cantitatea maximă de ferită probainitică se obţine în jurul temperaturii de 520°C, atingînd aproximativ 25 ... 30% din volumul total al constituenţilor existenţi (fig. 2 — curba *6* — şi fig. 7*a* şi *b*). În figura 7*b* se observă dispunerea lamelelor de ferită şi începutul precipitării perlitei. La 500°C transformarea începe prin formarea feritei probainitice, se continuă cu formarea bainitei (fig. 8), pentru ca în final să se termine cu formare de perlită (fig. 9).

Între 480 si 450°C descompunerea austenitei se iniţiază prin formarea unei cantităţi de bainită (fig. 10 *a*, *b*, *c*) şi se continuă prin transformare perlitică. Cantitatea de bainită care se formează în acest interval de temperaturi, pînă la începutul transformării perlitice, este cu atît mai mare cu cît temperatura de menţinere este mai joasă.

Curbele cinetice din partea superioară a intervalului bainitic (555 ... 450°C) — unde se constată o suprapunere a transformării perlitice peste transformarea iniţială, bainitică — sînt constituite din două bucle (fig. 2)

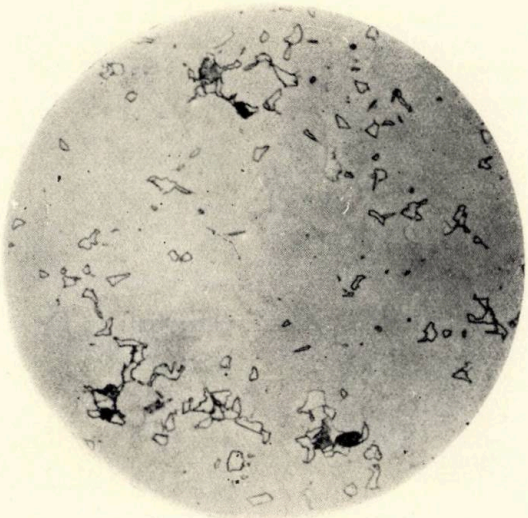


Fig. 4. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 11 s la 660°C. Atac cu nital 2 %. × 500.

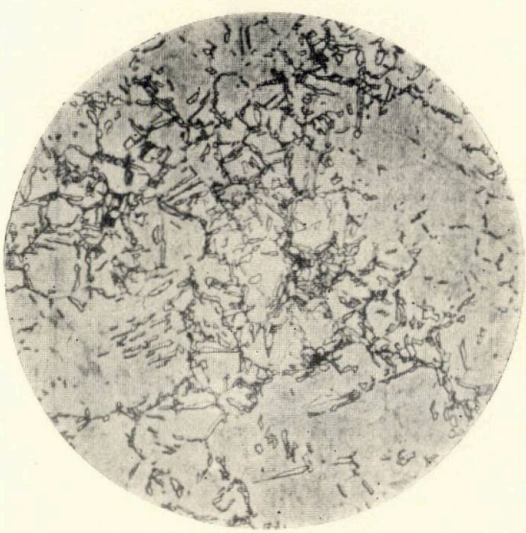


Fig. 5*a*. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 50 s la 540°C. Atac cu nital 2 %. × 500.

Fig. 5*b*. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 50 s la 540°C. Ferită probainitică, perlită și martensită. × 6200 × 2.

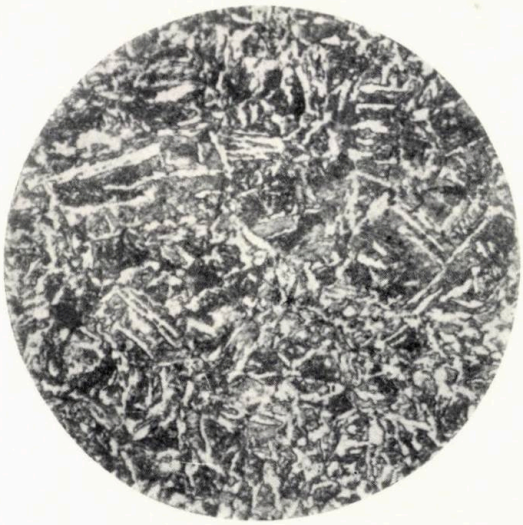


Fig. 6*a*. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 35 min la 540°C. Atac cu nital 2%. × 500.

Fig. 6*b*. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 35 min la 540°C. Perlită şi ferită. × 6200 × 2.

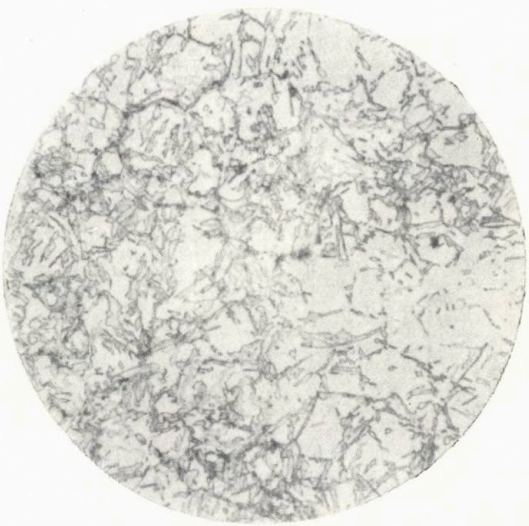


Fig. 7*a*. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 100 s la 520°C. Atac cu nital 2%. × 500.

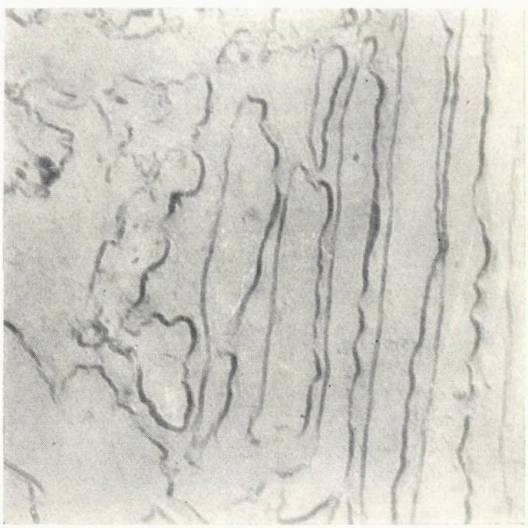


Fig. 7*b*. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 100 s la 520°C. Ferită probainitică, perlită şi martensită. × 6200 × 2.

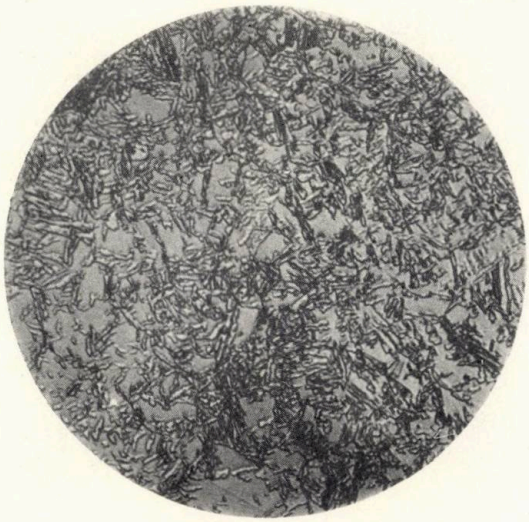


Fig. 8. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 50 s la 500°C. Atac cu nital 2%. × 500.

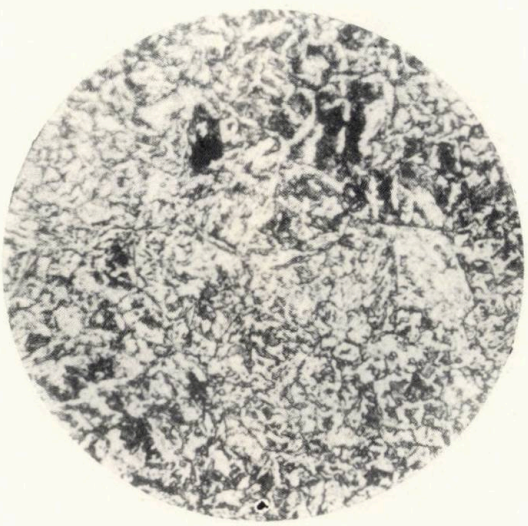
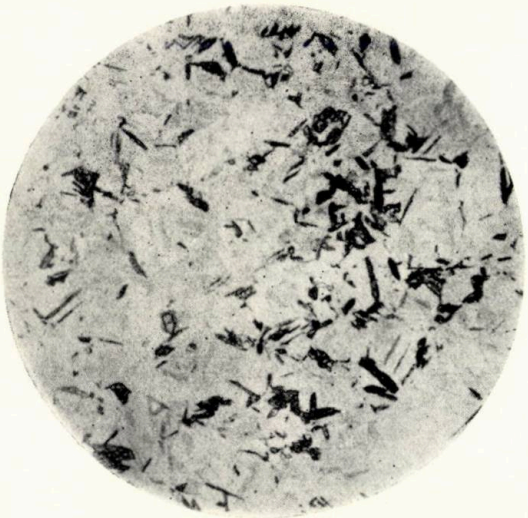


Fig. 9. — Microstructura oţelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 2h la 500°C. Atac cu nital 2%. × 500.

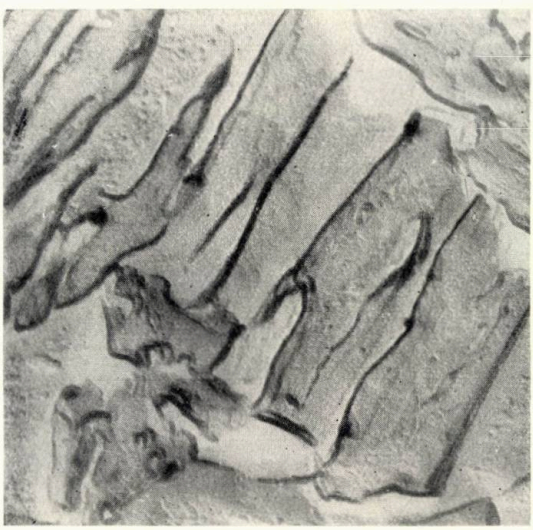


*a*

Fig. 10*a*. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 10 s la 460°C. Atac cu nital 2%. × 500.

Fig. 11. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 30 s la 380°C. Atac cu nital 2%. × 500.

*b*



*c*

Fig. 10*b* și *c*. — Microstructura oțelului 40C10, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 10 s la 460°C. Bainită superioară și martensită. *b* — × 3500 × 2; *c* — × 6200 × 2.

reprezentînd cele două tipuri de transformare ce se succed în timp : bainitică și perlitică.

Prin unirea punctelor de inflexiune de pe curbele cinetice, se obține pe diagrama descompunerii izoterme a austenitei curba care marchează începutul transformării perlitice. Poziția acestei curbe, verificată și pe cale metalografică, este plasată în stînga curbei perlitice extrapolate, care ar uni punctele de stabilitate maximă pe curbele de 1% și 99% austenită transformată. Acest fapt este de altfel în concordanță cu constatările făcute și în alte lucrări de cercetare [19], [20], în care au fost studiate oțeluri similare.

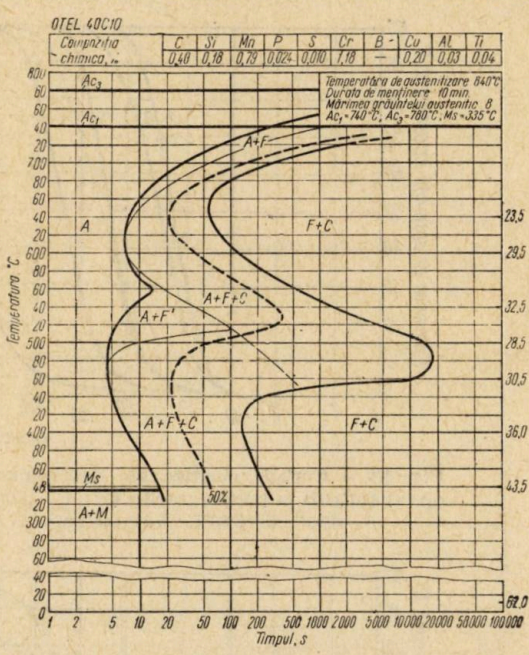



Fig. 12. — Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul 40C10.

În aceeași ordine de idei se remarcă faptul că o dată cu dispariția transformării de tip perlitic, în stadiul final al descompunerii austenitei în intervalul bainitic, durata de timp necesară transformării complete a austenitei scade brusc. Astfel, dacă pentru transformarea completă a austenitei la 480°C este necesară o menținere de circa 5 ore, iar la 460°C o menținere de circa 3 ore, pentru descompunerea completă a austenitei la 440°C este suficientă o menținere doar de 4 min.

În partea inferioară a intervalului intermediar, unde descompunerea austenitei decurge numai prin transformare de tip bainitic, curbele cinetice sînt constituite dintr-o singură buclă (fig. 3). Structura obținută este constituită din ace de bainită (fig. 11), a căror finețe crește, firesc, cu scăderea temperaturii de menținere izotermă la care se formează.

Atît perioadele de incubație, cît și duratele de menținere necesare transformării complete a austenitei cresc cu scăderea temperaturii de menținere izotermă, atingînd valoarea maximă la temperatura punctului Ms : 17 s pentru perioada de incubație și 260 s pentru 99% austenită transformată.

## 2. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN OȚELUL 40C10B

Austenitizarea și studiul cineticii descompunerii austenitei pentru acest oțel au fost făcute în aceleași condițiuni ca și pentru oțelul 40C10 fără bor.

În figurile 13, și 15 sînt prezentate curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei, în figurile 16 ... 24 structurile obținute în urma

menţinerilor izoterme în condiţiunile specifice pe figuri, iar în figura 25 este reprezentată diagrama descompunerii izoterme a austenitei în acest oţel, construită cu ajutorul datelor experimentale respective.

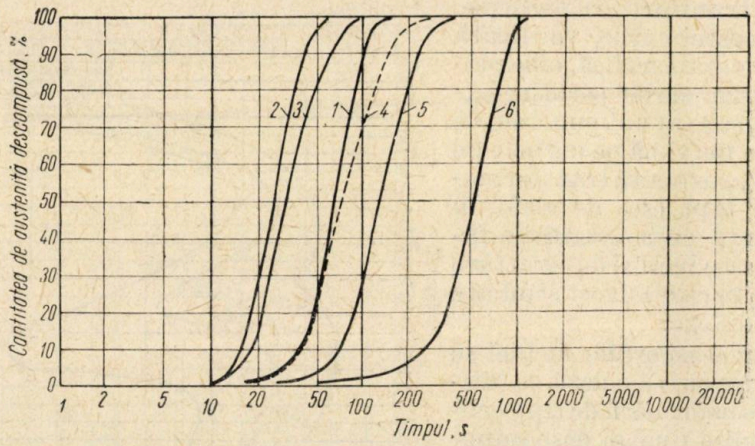



Fig. 13. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10B la temperaturile de : 1—700° ; 2—660° ; 3—640° ; 4—620° ; 5—600° ; 6—580°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

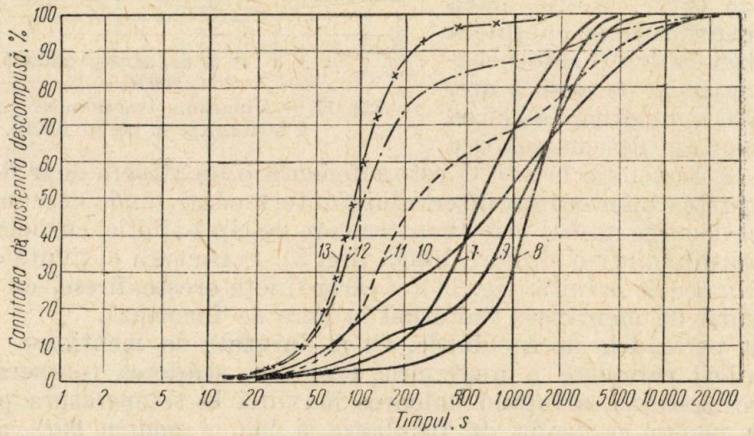



Fig. 14. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10B la temperaturile de : 7—560° ; 8—540° ; 9—520° ; 10—500° ; 11—480° ; 12—460° ; 13—440°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

În urma cercetării cineticii descompunerii izoterme a austenitei în intervalul perlitic s-a constatat că stabilitatea minimă a austenitei subrăcite este la temperatura de 650 ... 660°C, iar durata minimă de menţinere, necesară descompunerii complete a austenitei în intervalul perlitic, este în jurul temperaturii de 665°C. Perioadele de incubaţie cores-

punzătoare stabilității minime a austenitei subrăcite sînt de circa 10 s, iar pentru descompunerea completă a austenitei la temperatura de 665°C este necesară o menținere de aproximativ 60 s.

Descompunerea austenitei în intervalul perlitic, la temperaturi mai mari de 660°C și mai mici de 630°C, începe cu separarea unei cantități, relativ mici, de ferită poligonală și se continuă apoi cu apariția unor

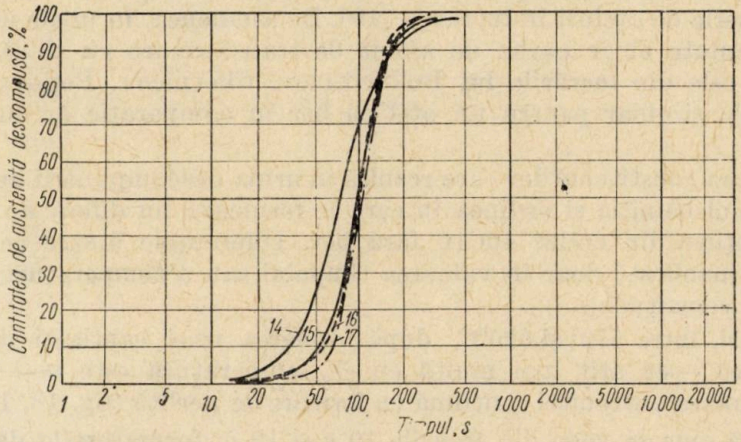



Fig. 15. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10B la temperaturile de: 14—420°; 15—400°; 16—380°; 17—340°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

germeni de perlită (fig. 16). Transformarea în continuare decurge doar pe seama creșterii germenilor de perlită, astfel că structura finală, obținută la aceste temperaturi, este constituită din grăunți de perlită și o rețea de ferită dispusă la rosturile acestor grăunți (fig. 17). Între 600 și 630°C descompunerea austenitei începe direct prin precipitare de perlită.

La temperaturi de menținere izotermă mai mici decît 650°C, atît perioadele de incubație cît și duratele de timp necesare transformării complete cresc, pe măsură ce temeperatura de menținere scade. Stabilitatea maximă a austenitei subrăcite este în jurul temperaturii de 570°C, unde perioada de incubație atinge maximul valorii sale (50 s) în timp ce durata de timp, necesară transformării complete a austenitei continuă să crească pe măsură ce se micșorează temperatura de menținere izotermă, atingînd valoarea maximă la 480°C (aproximativ 6,5 ore).

În intervalul bainitic, perioadele de incubație încep din nou să scadă cu micșorarea temperaturii de menținere, menținîndu-se la o valoare relativ mică (12 ... 14 s) într-un interval larg de temperaturi — de la 500 și pînă la 400°C. Începînd de la 400°C, stabilitatea austenitei sub-

răcite, respectiv perioadele de incubaţie, se măreşte, atingînd valoarea maximă la temperatura punctului Ms (335°C). În ceea ce priveşte durata de timp necesară descompunerii complete a austenitei, aceasta nu variază linear cu scăderea temperaturii, în partea superioară a intervalului bainitic. Între 560 şi 520°C, curba care marchează sfîrşitul transformării prezintă o inflexiune, care probabil, reflectă o modificare în mecanismul transformării. Asemenea inflexiuni ale curbei de sfîrşit de transformare, la interferenţa intervalului perlitic cu intervalul bainitic, sînt semnalate pentru o serie de oţeluri în lucrarea [19]. De asemenea, în unele diagrame sînt prezentate chiar curbe de sfîrşit de transformare cu două coturi, cum sînt cele din lucrările lui Bolhovitinov, Skotnicov, Popova (citate după [21]), şi chiar pentru un oţel cu bor în comparaţie cu unul fără bor [14].

Natura constituenţilor care rezultă în urma descompunerii austenitei în intervalul bainitic şi ordinea în care se formează nu diferă de aceea a constituenţilor din oţelul 40C10 fără bor. Diferenţele dintre cele două oţeluri se manifestă doar în valoarea timpului sau a temperaturii la care apar unii constituenţi.

Astfel, între 570° şi 520°C, după formarea unei cantităţi de ferită probainitică — cu atît mai multă cu cît temperatura este mai mică — descompunerea austenitei continuă cu formare de perlită (fig. 18, 19 *a* şi *b*).

După cum se vede din figurile 19 *a* şi 19 *b*, formaţiunile de perlită se formează exclusiv în porţiunile de contact cu lamelele de ferită, în care austenita este îmbogăţită în carbon. La temperaturi sub 520°C şi pînă la 480°C, în stadiul iniţial se formează ferită probainitică, în continuare se formează bainită, iar în stadiul final se formează perlită (fig. 20 menţinere la 500°C, şi fig. 21 *a*, *b* şi *c* — menţinere la 480°C). În micrografia din figura 21 *b* se redă o plachetă de ferită probainitică, constituent care apare în primul stadiu, iar în figura 21 *c*, o formaţie bainitică, constituent ce apare în stadiul următor al transformării. Sub 480°C transformarea începe prin reacţie de tip bainitic şi se continuă — la temperaturi superioare temperaturii de 440° C — prin reacţia de tip perlitic. În intervalul de temperaturi cuprins între 440 şi 335°C descompunerea austenitei decurge numai prin transformare de tip bainitic. Dispariţia suprapunerii transformării perlitice peste transformarea bainitică, se menifestă pe curbele cinetice prin dispariţia celei de-a doua bucle din alura acestora — curbele *14* ... *17* din figura 15, comparativ cu curbele *8* ... *13* din figura 14 — şi prin micşorarea bruscă a timpului necesar descompunerii complete a austenitei (vezi diagrama din fig. 25). Acest fenomen se manifestă de asemenea prin schimbarea aspectului structurii. În domeniul de temperaturi în care cele două transformări (perlitică şi bainitică) se suprapun, structura obţinută are un aspect arborescent

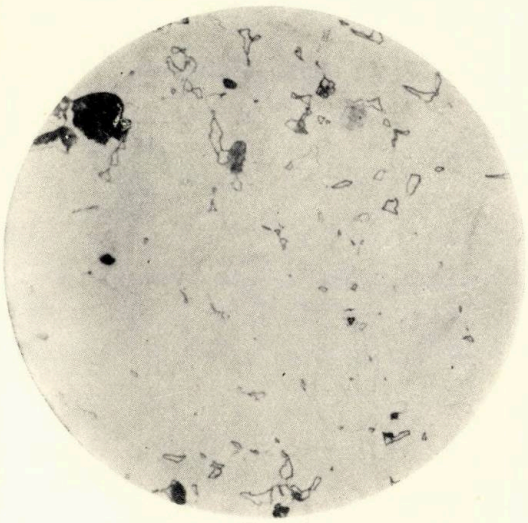


Fig. 16. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C, timp de 10 min și menținut 14 s la 640°C. Atac cu nital 2%. × 500.

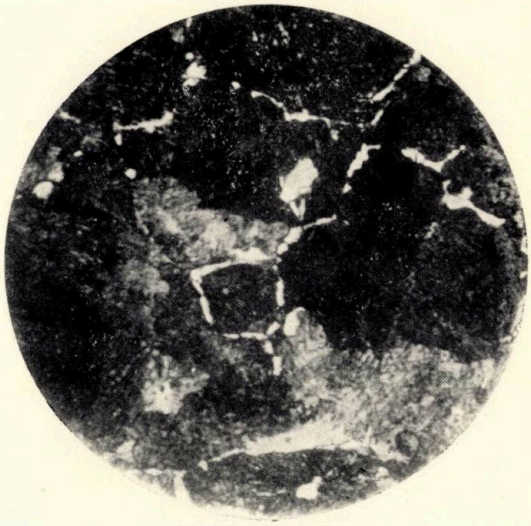


Fig. 17. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C, timp de 10 min și menținut 12 min la 600°C. Atac cu nital 2%. × 500.

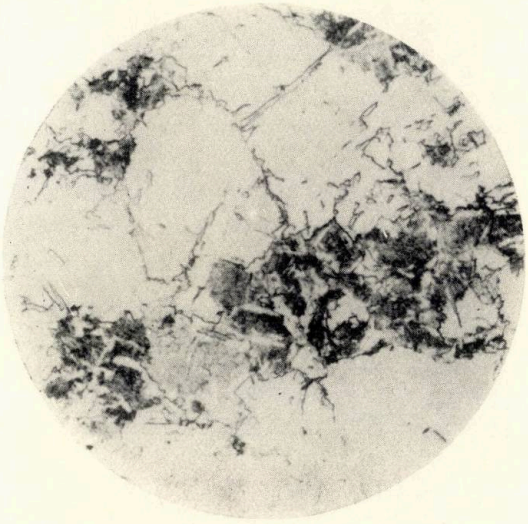


Fig. 18. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C, timp de 10 min și menținut 300 s la 560°C. Atac cu nital 2%. × 500.

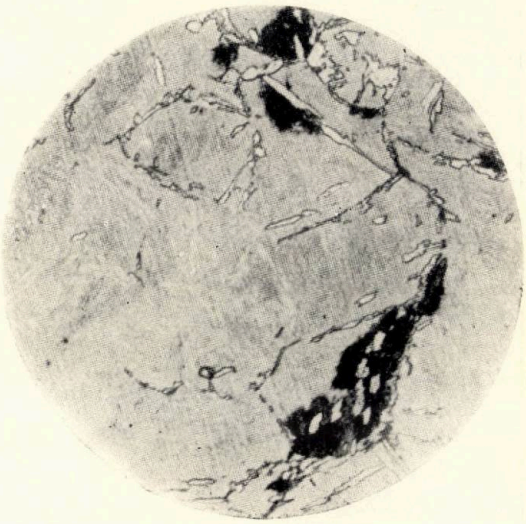


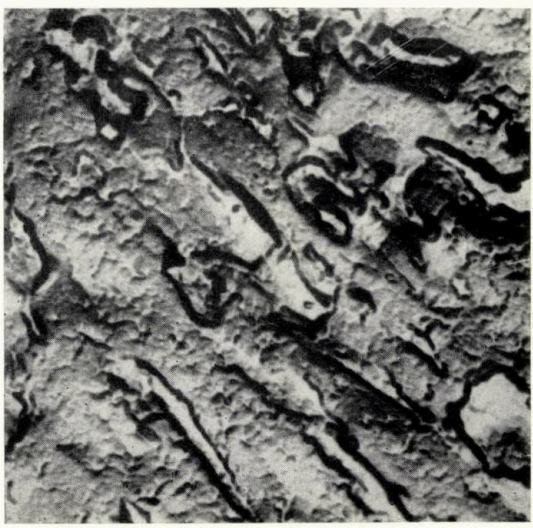
Fig. 19. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C, timp de 10 min și menținut 500 s la 540°C. Atac cu nital 2%. × 500.

Fig. 20. — Microstructura oţelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 500 s la 500°C. Atac cu nital 2 %. × 500.

*a*

Fig. 21*a*. — Microstructura oţelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 40 s la 480°C. Atac cu nital 2 %. × 500.

*b*

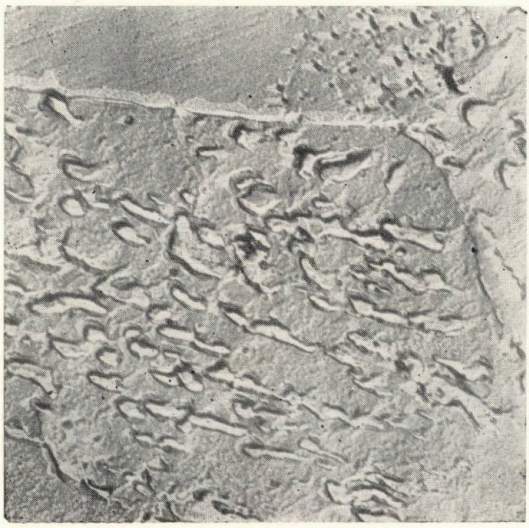


*c*

Fig. 21*b* şi *c*. — Microstructura oţelului 40C10B austenitizat la 840°C timp de 10 min şi menţinut 40 s la 480°C. *b* — ferită probainitică şi martensită. × 6200 × 2 ; *c* — bainită şi martensită. × 6200 × 2.

*a*

Fig. 22*a*. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 1000 s la 460°C. Atac cu nital 2%. × 500.



*b*

Fig. 22*b*. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 1000 s la 460°C. Perlită, bainită superioară și martensită. × 6200 × 2.

Fig. 23. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 50 s la 440°C. Atac cu nital 2%. × 500.

*a*

Fig. 24*a*. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 100 s la 360°C. Atac cu nital 2%. × 500.

*b*

Fig. 24*b*. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C timp de 10 min și menținut 100 s la 360°C. Intersecția a două ace de bainită inferioară și martensită. × 6200 × 2.

*c*

Fig. 24*c*. — Microstructura oțelului 40C10B, austenitizat la 840°C de timp de 10 min și menținut 100 s la 360°C. Pachet de ace de bainită inferioară. × 6200 × 2.

(fig. 22 *a* — menținere la 460°C), pe cînd la temperaturi inferioare acestui interval, aspectul arborescent al structurii dispare brusc (fig. 23 — menținere la 440°C, și fig. 24 *a* — menținere la 360°C).

Observațiile efectuate la microscopul electronic permit o și mai bună distingere a aspectului structurilor formate în cele două domenii de temperaturi. În figura 22 *b* — menținere la 460°C — particulele de carbură precipitate în masa de ferită sînt mai disperse și mai puțin ordonate decît constituenții din figura 24 *b* și *c* — menținere la 360°C — a căror orientare amintește în măsură foarte mare natura martensitică a transformării bainitice de la aceste temperaturi.

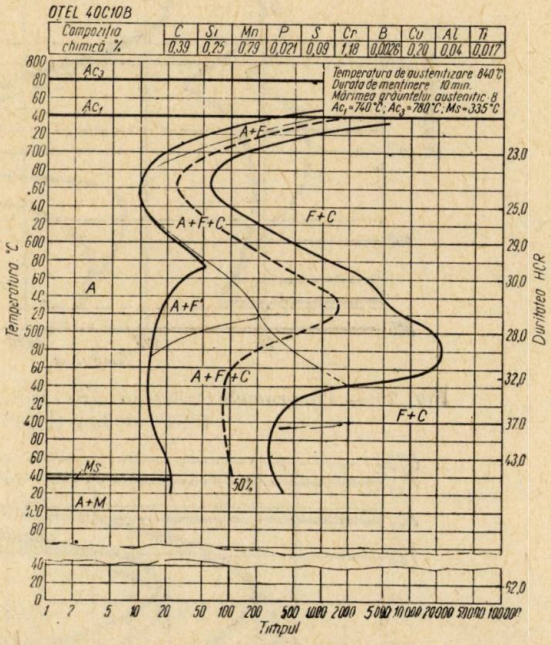



Fig. 25.— Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul 40C10B.

### CONSIDERAȚII PRIVIND INFLUENȚA BORULUI ASUPRA DESCOMPUNERII IZOTERME A AUSTENITEI ÎN OȚELUL 40C10

Pentru a ușura constatările privind influența borului asupra descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10, au fost reprezentate într-o singură figură (fig. 26) diagramele descompunerii izoterme a austenitei în cele două oțeluri.

Cînd s-au determinat punctele critice ale celor două oțeluri nu s-a constatat o influență sensibilă a borului asupra punctelor *Ac*, *Ar* și *Ms*. Totuși, din examinarea diagramelor respective, precum și a datelor cu privire la cinetica descompunerii austenitei la diferite temperaturi, prima constatare care se impune este aceea că prezența borului în compoziția austenitei deplasează înspre temperaturi mai ridicate atît „nasul" perlitic, cît și zona stabilității maxime a austenitei subrăcite. Totodată, „nasul" perlitic și zona stabilității maxime a austenitei sînt deplasate înspre dreapta diagramei, adică înspre valori mai mari ale perioadelor de incubație. Astfel, dacă la oțelul fără bor, zona de stabilitate minimă a austenitei în intervalul perlitic s-a constatat la temperatura de 610 ... 620°C, unde perioada de incubație a fost numai de 7 s, la oțelul cu bor, zona de stabilitate minimă a austenitei este în jurul temperaturii de 655°C, iar perioada de incubație corespunzătoare este de 10 s. Prin urmare, se constată o diferență între poziția zonelor de stabilitate minimă a auste-

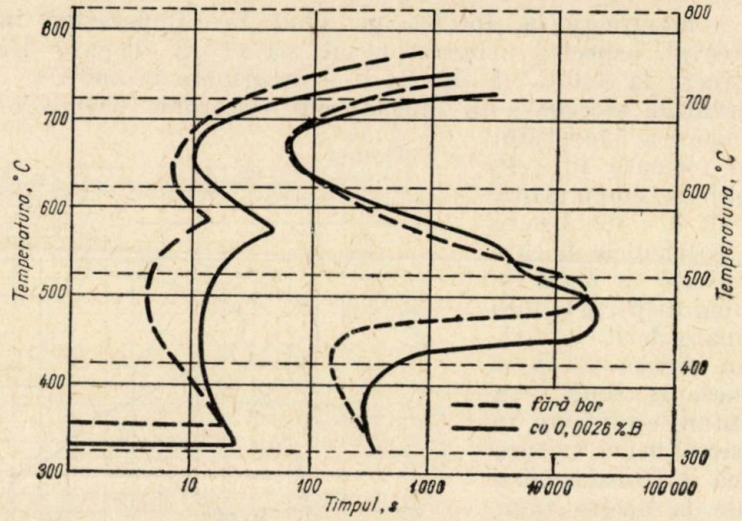



Fig. 26. — Diagramele transformării izoterme a austenitei în oţelul 40C10 cu bor şi fără bor.

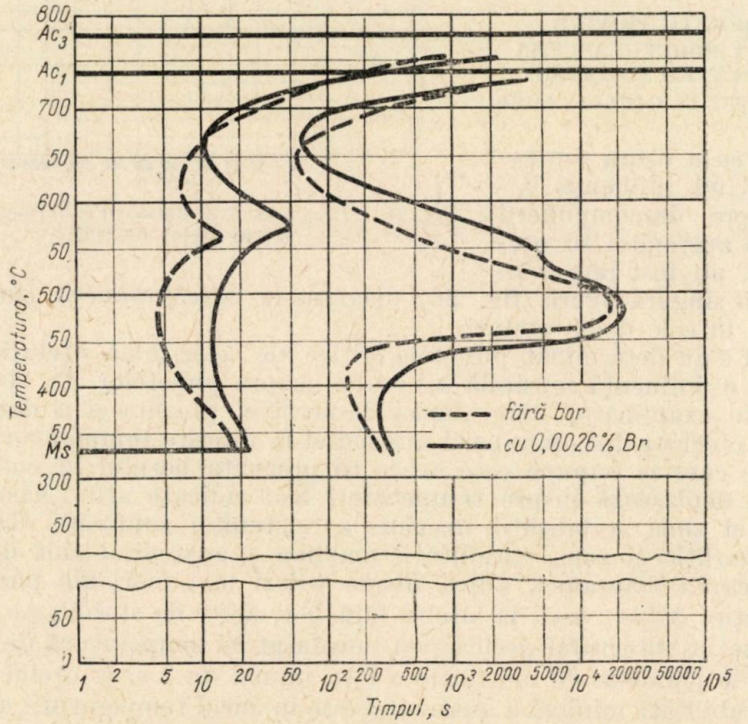



Fig. 27. — Diagramele transformării izoterme a austenitei în oţelul 40C10 cu bor şi fără bor. Diagrama oţelului cu bor este deplasată cu 20°C în jos faţă de diagrama oţelului fără bor.

nitei ale celor două oțeluri de circa 50 ... 60 grade. O diferență mai mică, dar sesizabilă, se constată și în cazul zonei de stabilitate maximă a austenitei. În cazul oțelului fără bor, aceasta este la temperatura de 555 ... 560°C — perioada de incubație maximă fiind de circa 15 s — pe cînd la oțelul cu bor zona de stabilitate maximă este la 570°C și perioada de incubație corespunzătoare este de circa 60 s. Aceeași constatare rezultă și în cazul duratelor minime de timp necesare pentru transformarea completă a austenitei în intervalul perlitic. La oțelul fără bor durata transformării complete are valoarea minimă la temperatura de 650°C, pe cînd la oțelul cu bor temperatura corespunzătoare duratei minime de transformare este de 665°C.

Ridicarea temperaturilor corespunzătoare acestor puncte „nodale" ale intervalului perlitic al diagramei descompunerii izoterme a austenitei, datorită prezenței borului în compoziția oțelului, este un fapt evident în cazul oțelului studiat în prezenta lucrare. El a mai fost semnalat doar în cazul unui oțel cu 0,63% C, 0,87% Mn și 0,0018% B citat după lucrarea [13] și a unui oțel cu 0,36% C și 0,001% B citat după lucrarea [6], nefiind pus în evidență în lucrările [12] și [14].

Prezența acestui fenomen îngreuiază însă constatarea, la prima examinare a diagramelor acestor oțeluri, a unei alte acțiuni a borului asupra descompunerii izoterme a austenitei, și anume a deplasării înspre dreapta a curbelor de transformare datorită creșterii stabilității austenitei subrăcite. Aceasta cu toate că, din datele prezentate mai sus, reiese clar că acțiunea de întîrziere a transformării austenitei, cauzate de prezența borului, este un fapt real. Pentru înlăturarea așa zisei acoperiri a acestui fenomen, în figura 27 sînt reproduse aceleași diagrame ca în figura 26, numai că de astă dată diagrama oțelului cu bor a fost deplasată, în întregime, cu 20°C în jos, în cît să se suprapună zonele pentru care a fost constatată durata minimă necesară transformării complete a austenitei. De astă dată, acțiunea întîrzietoare a borului asupra descompunerii izoterme a austenitei este pusă în evidență în mod pregnant. Această constatare este în concordanță cu datele semnalate și de către alți cercetători [6] [12], [13], [14] și [15].

Din examinarea diagramelor din figurile 26 și 27 se mai desprinde o constatare, și anume că borul întîrzie atît formarea germenilor de ferită și bainită superioară, cît și a germenilor de perlită. Acest lucru confirmă justețea ipotezei emisă de Görlich și Stein [7] și contribuie în mare măsură la creșterea călibilității oțelului, întrucît s-a constatat că intervalului în care descompunerea austenitei este inițiată direct prin germinarea perlitei, îi corespunde zona de stabilitate foarte mică a austenitei subrăcite, atît în oțelul cu bor, cît și în oțelul fără bor.

În intervalul perlitic se remarcă influența borului atît asupra începutului, cît și durata sfîrșitului transformării. Astfel, figura 28, în care se reproduc curbele cinetice pentru temperatura de 620°C, demonstrează acțiunea întîrzietoare în acest sens a borului.

În ceea ce privește descompunerea izotermă a austenitei în intervalul bainitic, se constată de asemenea, că borul deplasează înspre dreapta —

adică la timpi mai mari, atît perioadele de incubaţie, cît şi curbele de sfîrşit de transformare. Astfel, perioada minimă de incubaţie pentru oţelul cu bor — în jurul temperaturii de 480°C — este de circa 14 s, faţă

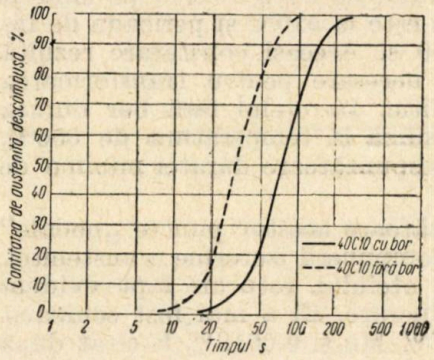



Fig. 28. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10 cu bor şi fără bor, la temperatura de 620°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

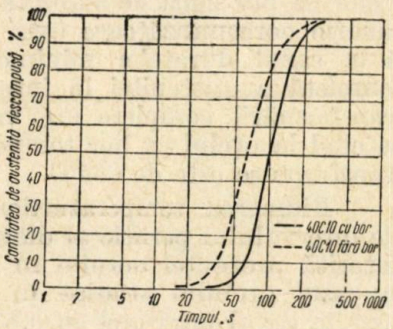



Fig. 30. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10 cu bor şi fără bor, la temperatura de 340°C. Austenitizare la 840°C timp de 10 min.

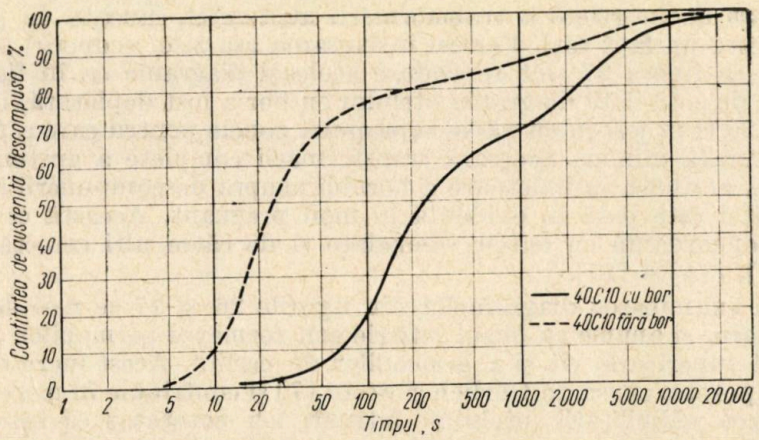



Fig. 29. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10 cu bor şi fără bor, la temperatura de 480°C. Austenitizare la 840°C, timp de 10 min.

de 5 s, cît este perioada minimă de incubaţie a oţelului fără bor (fig. 29). Durata transformării complete a austenitei la 400°C este de 5 min la oţelul cu bor, pe cînd la oţelul fără bor ea este abia de 2,5 min.

În partea inferioară a intervalului bainitic se manifestă aceeaşi influenţă a borului, însă mai atenuată (fig. 30). Astfel, la o temperatură

cu puțin superioară punctului Ms (340°C), raportul care exprimă de cîte ori este mai mică perioada de incubație a oțelului fără bor față de perioada de incubație corespunzătoare a oțelului cu bor, este de 1,3 (17 s, respectiv 22 s), față de 2,66, cît este raportul corespunzător temperaturilor de stabilitate minimă a austenitei subrăcite la temperatura de 500°C. Durata totală pentru transformarea completă a austenitei este de 5 min pentru oțelul cu bor, față de aproape 4,5 min pentru oțelul fără bor. Deci valoarea raportului acestor durate a scăzut de la 2, cît este la 400°C, la 1,15 pentru temperatura de 335°C.

Această atenuare a influenței borului asupra descompunerii izoterme a austenitei în partea inferioară a intervalului bainitic se reflectă, de altfel, și în alura curbelor de început de transformare ale celor două oțeluri. Micșorîndu-se influența borului, cu scăderea temperaturii de menținere, curba de început de transformare este deplasată tot mai puțin înspre dreapta, astfel că, în ansamblu, această curbă este mai aplatisată decît curba oțelului fără bor, la care nu se manifestă nici o influență nici în partea inferioară și nici în partea superioară a intervalului bainitic.

Diminuarea influenței borului este perfect explicabilă. În ipotezele asupra mecanismului prin care acționează asupra transformării, s-a arătat că borul micșorează viteza de germinare a fazei noi la rosturile grăunților de austenită. Or, în acest domeniu de temperaturi, descompunerea austenitei se desfășoară tot mai mult după mecanismul transformării martensitice, la care germinarea nu se mai face la rosturi, ci în interiorul grăunților de austenită.

Se deduce deci că borul influențează cinetica transformării mai complex decît așa cum aceasta este arătată în lucrarea lui Simcoe, Elsea și Manning [3], provocînd frînarea nu numai a proceselor de germinare a fazelor noi — ferita, perlita sau bainita, dar și a proceselor de creștere a acestor faze. Această concluzie reiese de altfel și din analiza diagramelor comparative ale transformărilor izoterme ale austenitei în oțelurile cu 0,63% C, fără bor și cu adaos de 0,0018% B [13] și a diagramelor comparative pentru oțelurile crom cu conținut scăzut de carbon, fără și cu adaos de bor [14].

## CONCLUZII

Din cele expuse pînă acum se pot stabili următoarele concluzii referitoare la influența borului asupra descompunerii izoterme a austenitei în oțelul 40C10 :

1. Prezența borului în compoziția oțelului determină ridicarea temperaturilor „nasului" perlitic, a zonei de stabilitate maximă a austenitei subrăcite și a zonei pentru care durata totală a transformării în intervalul perlitic este minimă.

2. Borul întîrzie descompunerea izotermă a austenitei, deplasînd înspre dreapta atît curba de început de transformare, cît și curba de sfîrșit de transformare a austenitei, și aceasta atît în intervalul perlitic, cît și în intervalul bainitic al transformării.

3. Influenţa borului asupra descompunerii izoterme a austenitei este mult mai mică în partea inferioară a intervalului bainitic decît în partea superioară a acestui interval.

4. Datorită modificării perioadelor de incubaţie, datorită borului, viteza critică de călire a oţelului 40C10 cu adaos de bor este de circa 20°C/s, faţă de 50°C/s a oţelului fără bor.

*Primită la redacţie la data de 15 decembrie 1962*

## ВЛИЯНИЕ БОРА НА ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АУСТЕНИТА В СТАЛИ 40С10

### РЕЗЮМЕ

В настоящей работе было изучено влияние бора, присутствующего в количестве 0,0026%, на изотермический распад аустенита в стали с 0,4% С и 1,3% Cr.

Исследования проводились при помощи термомагнитного и микроскопического методов (оптические и электронные микроисследования).

Из анализа полученного экспериментального материала были сделаны следующие выводы:

— присутствие бора в составе стали ведет к повышению перлитного „носа", зоны максимальной устойчивости переохлажденного аустенита и зоны, для которой общая продолжительность превращения в перлитном интервале минимальна;

— бор задерживает изотермический распад аустенита, смещая вправо кривые начала и конца превращения аустенита, как в перлитном, так и в промежуточном интервале превращения;

— влияние бора на изотермический распад аустенита меньше в нижней части промежуточного интервала, чем в высшей его части;

— благодаря изменению периодов инкубаций из-за присутствия бора, критическая скорость закалки изученной стали с добавкой бора 20°С/сек по сравнению с 50°С/сек для этой же стали без бора.

### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 при температурах: *1* —700°, *2*—660°, *3*—620°, *4*—580°С. Аустенитизация при 840°С продолжительностью 10 мин.

Рис. 2. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 при температурах: *5*—540°, *6*—520°, *7* — 500°, *8*—480°, *9*—460°С. Аустенитизация при 840°С продолжительностью 10 мин.

Рис. 3. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 при температурах: *10*—440°, *11*—420°, *12*—400°, *13*—360°, *14*—340°С. Аустенитизация при 840°С продолжительностью 10 мин.

Рис. 4. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С, и выдержанной 11 сек. при 660°С. Травление 2%-ным ниталом. × 500.

Рис. 5*a*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 50 сек. при 540°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 5*b*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 50 сек. при 540°С. Пробейнитный феррит, перлит и мартенсит. × 6200 × 2.

Рис. 6*a*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 35 мин. при 540°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 6*b*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 35 мин. при 540°С. Перлит и феррит. × 6200 × 2.

Рис. 7*a* — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 100 сек. при 520°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 7*b*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 100 сек. при 520°С. Пробейнитный феррит, перлит и мартенсит. × 6200 × 2.

Рис. 8. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 50 сек. при 500°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 9. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 2 часа при 500°С. Травление 2 %-ным ниталом × 500.

Рис. 10 *a*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 10 сек. при 460°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 10 *b* и *c*. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 10 сек. при 460°С. Высший бейнит и мартенсит. *b* — × 3500 × 2; *c* × 6200 × 2.

Рис. 11. — Микроструктура стали 40С10, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 30 сек. при 380°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 12. — Диаграмма изотермического превращения аустенита в стали 40С10.

Рис. 13. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10В при температурах: *1* — 700°, *2* — 660°, *3* — 640°, *4* — 620°, *5* — 600°, *6* —580°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

Рис. 14. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10В при температурах: *7*—560°, *8*—540°, *9*—520°, *10*—500°, *11*—480°, *12*—460°, *13*—440°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

Рис. 15. — Кинематические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10В при температурах: *14*—420°, *15*—400°, *16*—380°, *17*—340°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

Рис. 16. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 14 сек. при 640°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 17. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 12 мин. при 600°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 18. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 300 сек. при 560°С. Травление 20%-ным ниталом. × 500.

Рис. 19. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 500 сек. при 540°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 20. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 500 сек. при 500°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 21 *a*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 40 сек. при 480°С. Травление 2 %-ным ниталом.

Рис. 21 *b* и *c*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 40 сек. при 480°С. *b* — пробейнитный феррит, мартенсит и перлит. × 6200 × 2; *c* — бейнит и мартенсит, × 6200 × 2.

Рис. 22 *a*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 1000 сек. при 460°С. Травление 2 %-ным наталом. × 500.

Рис. 22 *b*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С иС выдержанной 1000 сек. при 460°С. Перлит, высший бейнит и мартенсит. × 6200 × 2.

Рис. 23. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 50 сек. при 440°С. Травление 2 %-ным ниталом. ×500.

Рис. 24 *a*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 100 сек. при 360°С. Травление 2 %-ным ниталом. × 500.

Рис. 24 *b*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 100 сек. при 360°С. Пересечение двух иголок низкого бейнита и мартенсита. × 6200 ×2.

Рис. 24 *c*. — Микроструктура стали 40С10В, аустенитизированной 10 мин. при 840°С и выдержанной 100 сек. при 360°С. Пучок иголок низкого бейнита. × 6200×2

Рис. 25. — Диаграмма изотермического превращения аустенита в стали 40С10В.

Рис. 26. — Диаграммы изотермических превращений аустенита в стали 40С10 с бором и без бора.

Рис. 27. — Диаграммы изотермического превращения аустенита в стали 40С10 с бором и без бора. Диаграмма стали с бором смещена на 20°С ниже диаграммы стали без бора.

Рис. 28. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 с бором и без бора при температуре 620°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

Рис. 29. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 с бором и без бора при температуре 480°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

Рис. 30. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали 40С10 с бором и без бора при температуре 340°С. Аустенитизация 10 мин. при 840°С.

## INFLUENCE DU BORE SUR LA DÉCOMPOSITION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DANS L'ACIER 40C10

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'influence du bore, en proportion de 0,0026 %, sur la décomposition isotherme de l'austénite d'un acier à 0,4 % de carbone et 1,18 % de chrome.

Les recherches ont été effectuées par des études thermomagnétiques et microscopiques (microscopie optique et électronique).

L'analyse du matériel expérimental a permis d'établir les conclusions suivantes :

— la présence du bore dans la composition de l'acier détermine la montée du «nez» perlitique de la zone de stabilité maximum de l'austénite sous-refroidie et de la zone pour laquelle la durée totale de la transformation dans l'intervalle perlitique est minimum ;

— le bore retarde la décomposition isotherme de l'austénite, déplaçant vers la droite aussi bien la courbe du commencement de la transformation que celle de la fin de la transformation de l'austénite, et cela tant dans l'intervalle perlitique, que dans l'intervalle bainitique de la transformation ;

— l'influence du bore sur la décomposition isotherme de l'austénite est beaucoup plus petite à la partie inférieure de l'intervalle bainitique qu'à la partie supérieure de celui-ci ;

— par suite de la modification des périodes d'incubation, due au bore, la vitesse critique de la trempe de l'acier étudié est, grâce à l'adjonction de bore, d'environ 20°C/s, par rapport à 50°C/s pour cet acier sans bore.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 aux températures de : *1*—700° ; *2*—660° ; *3*—620° ; *4*—580°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 minutes.

Fig. 2. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 aux températures de : *5*—540° ; *6*—520° ; *7*—500° ; *8*—480° ; *9*—460°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 3. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 aux températures de : *10*—440° ; *11*—420° ; *12*—400° ; *13*—360° ; *14*—340°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 4. — Microstructure de l'acier 40C10 austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 11 s à 660°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 5*a*. — Microstructure de l'acier 40C10 austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 50 s à 540°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 5*b*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 50 s à 540°C. Ferrite probainitique, perlite et martensite. × 6 200 × 2.

Fig. 6*a*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 35 min à 540°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 6*b*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 35 min à 540°C. Perlite et ferrite. × 6 200 × 2.

Fig. 7*a*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 100 s à 520°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 7*b*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 100 s à 520°C. Ferrite probainitique, perlite et martensite. × 6 200 × 2.

Fig. 8. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 50 s à 500°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 9. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 2 h à 500°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 10*a*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 10 s à 460°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 10*b* et *c*. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 10 s à 460°C. Bainite supérieure et martensite. *b* — × 3 500 × 2 ; *c* — × 6 200 × 2.

Fig. 11. — Microstructure de l'acier 40C10, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 30 s à 380°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 12. — Diagramme de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10.

Fig. 13. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10B aux températures de : *1*—700° ; *2*—660° ; *3*—640° ; *4*—620° ; *5*—600° ; *6*—580°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 14. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10B aux températures de : *7*—560° ; *8*—540° ; *9*—520° ; *10*—500° ; *11*—480° ; *12*—460° ; *13*—440°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 15. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10B, aux températures de : *14*—420° ; *15*—400° ; *16*—380° ; *17*—340°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 16. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 14 s à 640°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 17. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 12 min à 600°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 18. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 300 s à 560°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 19. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 500 s à 540°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 20. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 500 s à 500°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 21*a*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 40 s à 480°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 21*b* et *c*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 40 s à 480°C. *b* — Ferrite probainitique et martensite. × 6 200 × 2 ; *c* — Bainite et martensite. × 6 200 × 2.

Fig. 22*a*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 1 000 s à 460°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 22*b*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 1 000 s à 460°C. Perlite, bainite supérieure et martensite. × 6 200 × 2.

Fig. 23. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 50 s à 440°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 24*a*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 100 s à 360°C. Attaque par le nital à 2 %. × 500.

Fig. 24*b*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 100 s à 360°C. Intersection de deux aiguilles de bainite inférieure, et martensite. × 6 200 × 2.

Fig. 24*c*. — Microstructure de l'acier 40C10B, austénitisé à 840°C pendant 10 min et maintenu 100 s à 360°C. Paquet d'aiguilles de bainite inférieure. × 6 200 × 2.

Fig. 25. — Diagramme de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10B.

Fig. 26. — Diagrammes de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 avec et sans bore.

Fig. 27. — Diagrammes de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 avec et sans bore. Le diagramme de l'acier avec bore est déplacé de 20°C vers le bas par rapport au diagramme de l'acier sans bore.

Fig. 28. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 avec et sans bore, à la température de 620°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 29. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 avec et sans bore, à la température de 480°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 min.

Fig. 30. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier 40C10 avec et sans bore, à la température de 340°C. Austénitisation à 840°C pendant 10 minutes

## BIBLIOGRAFIE


1. J. W. Spretnak, R. Speiser, Tasm, 1089—1135 (1954).
2. A. M. Adair, J. W. Spretnak, R. Speiser, J. of Metalls, Trans. of AIME, febr., 353 — 354 (1955).
3. C. R. Simcoe, A. R. Elsea, G. K. Manning, J. of Metalls, Trans. of AIME, aug., 984—988 (1956).
4. G. M. Leak, Metall Treatment, janv. 21—28 (1956).
5. R. A. Grange, *Borul, calciul, columbiul şi zirconiul în fonte şi oţeluri*. New York, J. Willey, 1957.
6. A. Clerc, Métaux-Corrosion-Industrie, *387*, 409—435 (1957).
7. K. H. Görlich, G. Stein, Archiv für Eisenhüttenwesen, *1*, 737—742 (1959).
8. *** Iron Age, **168**, *1*, *2*, *3*, *4* (1951).
9. Л. И. Коган, В. Е. Неймарк, И. В. Пилецкая, Р. И. Энтин, *Проблемы металловедения и физики металлов*. I, Металлургиздат, 225, 1949.
10. С. М. Винаров, ДАН СССР, 821, **55** (1947).
11. В. С. Меськин, *Основы легирования стали*. Металлургиздат, 167, 1959.
12. Н. Т. Гудцов, Т. Н. Назарова, Известия АН СССР, Отд. техн. наук, 3, 386, 1950.
13. E. Houdremont, *Handbuch der Sonderstahlkunde*. **II**, Berlin, 1956, 1456—1460.
14. М. В. Приданцев, Т. Л. Лившиц, Д. А. Калинер, Сталь, *8*, 734 (1959).
15. Р. И. Энтин, *Превращения аустенита в стали*. Металлургиздат, 35—37, 1960.
16. A. B. Greniger, A. R. Troiano, TASM, 28, 537—563 (1940).
17. В. И. Просвирин, С. Д. Энтин, *Изотермические образования мартенсита*. Машгиз, Москва, 1953.
18. A. E. Nehrenberg, TAIMME, 167, 494—498 (1946).
19. F. Wever, A. Rose, W. Peter, W. Strassburg, L. Rademacher, *Atlas zur Wärmebehandlung der Stahle*. Verlag Stahleisen MBH, Düsseldorf, 1961.
20. N. Drăgan, St. cerc. metalurg., **VI**, *3* (1961) ; **VII**, *4* (1962).
21. А. А. Попов, А. Е. Попова, *Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита*. Машгиз, Москва—Свердловск, 1961.

# ASPECTE ALE PROCESULUI DE FORMARE A BAINITEI ÎN CÎTEVA OȚELURI CARBON ȘI ALIAJE Fe-C-Mn

DE

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ȘT. IONESCU și MARIA SOLACOLU

Bainita superioară se deosebește de bainita inferioară, din punct de vedere structural, prin orientarea cristalină a plăcuțelor de ferită, prin relațiile cristalografice ale acestora cu austenita din care se separă, prin natura carburilor și prin aspectul micrografic. Astfel, în bainita superioară plăcuțele de ferită, formate într-un grăunte de austenită, au aceeași orientare, în timp ce în bainita inferioară plăcuțele de ferită au o orientare întîmplătoare [1].

Relațiile cristalografice ale feritei cu austenita sînt de asemenea deosebite pentru cele două bainite, după cum au arătat Nishiyami pentru bainita superioară și Kurdyumov și Sachs pentru bainita inferioară [2]. În ceea ce privește natura carburilor, se admite în general, că în bainita superioară se separă exclusiv cementită, în particule dispuse în șiruri paralele cu axa mare a plăcuțelor de ferită [3], [4]. În bainita inferioară particulele de carburi apar în șiruri care formează cu axa mare a plăcuțelor de ferită un unghi de 55° [4]. Natura carburilor din bainita inferioară este însă în discuție, menționîndu-se prezența cementitei, carburei $\varepsilon$ și a unei carburi noi, încă fără simbol. Pomey a identificat, termomagnetic, dilatometric și prin difracție în raze X, carbura $\varepsilon$ și o carbură nouă, care cristalizează, ca și carbura $\varepsilon$, în sistemul hexagonal [5], [6]. El a constatat existența carburei $\varepsilon$ în bainita inferioară ca fază complet stabilă pînă la temperatura de 350°C, însă în condiții speciale de stabilizare termică a acestei carburi, în prezența unui conținut ridicat de siliciu.

Matas și Hehemann folosind difracția în raze X au identificat, de asemenea, carbura $\varepsilon$ în bainita inferioară, însă au constatat că această carbură nu este stabilă decît atunci cînt reacția bainitică se desfășoară la temperaturi mai mici de 260°C, la temperaturi mai mari descompunîndu-se în cementită, chiar în cursul procesului de formare a bainitei [7].

Deosebirile structurale dintre cele două bainite sînt, în mod firesc, consecința modificării procesului de transformare a austenitei. Cercetările efectuate pînă în prezent nu au putut stabili dacă modificarea procesului de formare a bainitei are loc la o anumită temperatură, sau se desfășoară într-un interval de temperatură și nici factorii de care depinde această modificare.

Ko și Cottrell susțin că, pentru o anumită compoziție chimică a oțelului, caracteristicile structurale ale bainitei variază gradat în intervalul bainitic, în funcție de temperatura la care are loc reacția de formare a bainitei [8]. Cercetările efectuate cu microscopul electronic au condus la concluzia că schimbarea caracteristicilor structurale ale bainitei nu are loc cu temperatura, ci se produce în intervalul 310—350°C [9], [10]. Determinările constantei vitezei de descompunere a austenitei din ecuația lui Arhenius și ale constantei $n$ din ecuația lui Zener au arătat că tranziția de la bainita superioară la bainita inferioară se produce la temperatura de 350°C [10], [11], [12]. Autorii, cercetînd cinetica transformării austenitei în intervalul bainitic pe cale dilatometrică, au arătat că schimbarea procesului de formare a bainitei are loc într-un interval de temperatură, care în funcție de compoziția chimică, este cuprins în limitele 320—380°C [13].

Modificarea procesului de formare a bainitei este pusă în evidență și de schimbarea alurei curbelor din diagrama *TTT*.

Este de observat însă, că schimbarea alurei curbelor din diagrama *TTT* nu apare la toate oțelurile și nici nu acoperă întotdeauna întregul interval bainitic.

Astfel, White și Owen, studiind un oțel carbon și un oțel aliat, au constatat schimbarea alurei curbelor din diagrama *TTT* numai în cazul oțelului carbon. Se arată în plus, că această schimbare de alură nu se extinde pe întreg intervalul bainitei inferioare și nici nu începe de la 350°C, temperatură pusă în evidență de schimbarea bruscă a energiei de activare a reacției bainitice și considerată ca începutul intervalului bainitei inferioare [12].

Autorii au arătat, însă, că atît oțelurile carbon cît și cele aliate prezintă cel puțin o ușoară deviere a curbei de început de transformare a bainitei, al cărei punct inițial se plasează în intervalul de temperatură în care are loc modificarea procesului de formare a bainitei și al cărui punct final coincide cu Ms [13], [14]. Barford și Owen, studiind o serie de aliaje Fe-C-Mn, constată că schimbarea alurei curbelor din diagrama *TTT* apare numai pentru anumite conținuturi în mangan și carbon. Aceiași autori constată că valorile energiei de activare pentru aliajele cu conținut ridicat de carbon și mangan sînt foarte apropiate și diferă esențial de valorile stabilite pentru oțelurile carbon și aliajele cu conținut mai mic de carbon și mangan. Din datele prezentate reiese în plus necorespondența dintre începutul schimbării alurei curbelor de transformare a austenitei și temperatura de 350°C, la care se produce schimbarea valorilor energiei de activare a reacției bainitice [15].

Prezenta lucrare urmărește a aduce noi date în legătură cu procesul de formare a bainitei în cîteva oțeluri carbon și aliaje Fe-C-Mn.

*Condițiile de lucru.* Transformarea izotermă a austenitei a fost studiată dilatometric, cu o instalație cu sensibilitate mare [16], magnetic cu un anizometru tip Akulov și microscopic.

Cercetările au fost făcute pe trei oțeluri carbon și trei aliaje Fe-C-Mn, ale căror compoziții chimice sînt arătate în tabela 1.

*Tabela 1*

**Temperaturile inflexiunilor curbelor de transformare a austenitei**

| Nr. crt. | Materialul | % C | % Mn | Temperatura (°C) inflexiunilor curbelor de transformare pentru | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1% transformare | 50% transformare | 100% transformare |
| 1 | Oțel carbon | 0,98 | — | | | |
| 2 | Oțel carbon | 0,80 | — | 345 | 345 | 355 |
| 3 | Oțel carbon | 0,58 | — | 350 | 360 | — |
| 4 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,60 | 3,30 | 330 | 320 | 340 |
| 5 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,51 | 3,30 | 360 | 345 | 340 |
| 6 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,35 | 3,30 | 370 | 350 | 360 |

Pentru fiecare din materialele examinate au fost folosite cel puțin două metode de cercetare, metodele folosite fiind indicate, pentru fiecare caz în parte, în tabela 2.

*Tabela 2*

| Nr. crt. | Materialul | % C | % Mn | Metodele de cercetare folosite | Dimensiunile epruvetei |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Oțel carbon | 0,98 | — | magnetic | Ø = 3 mm; l = 30 mm |
| 2 | Oțel carbon | 0,80 | — | dilatometric | Ø = 1,5 mm; l = 13 mm |
| 3 | Oțel carbon | 0,58 | — | magnetic | Ø = 3 mm; l = 30 mm |
| | | | | dilatometric | Ø = 1,5 mm; l = 12,5 mm |
| 4 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,60 | 0,30 | magnetic | Ø = 3 mm; l = 30 mm |
| | | | | dilatometric | Ø = 3 mm; l = 20 mm |
| 5 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,51 | 3,30 | magnetic | Ø = 3 mm; l = 30 mm |
| | | | | dilatometric | Ø = 3 mm; l = 20 mm |
| 6 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,35 | 3,30 | magnetic | Ø = 3 mm; l = 30 mm |
| | | | | dilatometric | Ø = 3 mm; l = 20 mm |

Aliajele Fe-C-Mn au fost realizate într-un cuptor cu inducție, în vid, plecînd de la fier Armco și feromangan afinat. Au fost turnate lingouri de 20 kg, cu secțiunea 120 mm, care au fost forjate și laminate în bare cu diametrul de 20 mm. Dimensiunile finale ale epruvetelor, indicate în tabela 2, au fost obținute prin așchiere.

După prelucrare la dimensiunile finale, epruvetele au fost cementate, în mediu solid, la 925°C, durate diferite în funcție de conținutul de carbon

necesar. Pentru omogenizarea conținutului de carbon în secțiune, epruvetele au fost recoapte 12 ore la 925°C, în fiole de cuarț, închise, spălate în prealabil cu argon. Răcirea după recoacere a fost lentă, în cuptor, timp de 8 ore.

Oțelurile carbon au fost oțeluri industriale, în sîrme sau bare cu diametrul 5—15 mm. Epruvetele din oțeluri carbon, după prelucrare, au fost recoapte timp de 8 ore în condițiile specificate pentru aliajele Fe-C-Mn.

Omogenitatea conținutului de carbon a fost verificată pe cale spectroscopică, iar cea structurală pe cale microscopică. Verificările au fost făcute pe cîte două epruvete din fiecare lot de epruvete supuse recoacerii. În general, condițiile de recoacere au asigurat o bună omogenitate chimică și structurală și au permis evitarea completă a decarburării.

Încălzirea pentru austenitizare a fost făcută în toate cazurile la 850°C, timp de 10 minute.

Pentru austenitizare și pentru descompunerea izotermă, au fost folosite băi de metale topite. Pentru asigurarea unei uniformizări rapide a temperaturii băii și epruvetelor, cît și temperaturii în secțiunea epruvetelor, pentru cercetările dilatometrice nu au fost folosite tuburi de cuarț, ci un cadru din baghete de cuarț, ca în figura 1, care permite ca epruveta să fie în contact intim cu metalul topit. Reglarea și menținerea temperaturii de austenitizare au fost efectuate cu o precizie de $\pm 5$°C. Încălzirea băilor de menținere izotermă a fost făcută cu curent stabilizat, realizîndu-se astfel menținerea temperaturii în limitele $\pm 1$°C.

*Rezultatele obținute.* Transformarea izotermă a austenitei a fost studiată pentru fiecare oțel și aliaj în intervalul $A_{c_1}$ —*Ms*. Determinările dilatometrice, magnetice și microscopice au fost făcute, în intervalul perlitic din 25 în 25°C, iar în intervalul bainitic din 20 în 20°C, și chiar din 10 în 10°C, atunci cînd s-a considerat necesar.

Temperaturile critice $A_{c_1}$ și $A_{c_3}$ au fost stabilite dilatometric, prin metoda dilatării absolute, folosind o viteză de încălzire de 2°C/minut.

Temperatura Ms a fost determinată prin aceeași metodă, folosind epruvete cu diametrul de 1,5 mm și lungimea de 10 mm. Modul de lucru este arătat amănunțit într-o lucrare anterioară [14].

În cercetările făcute pentru determinarea descompunerii izoterme a austenitei, pe cale dilatometrică și magnetică, am admis ipoteza că dilatația sau variația intensității magnetice sînt proporționale cu cantitatea de austenită transformată.

În general, începutul transformării a fost considerat pentru 1% austenită transformată, iar sfîrșitul transformării pentru 99% austenită transformată. Pentru toate materialele studiate, transformarea completă a austenitei a fost verificată și pe cale magnetică.

În acest mod au fost determinate diagramele cineticii transformării izoterme a austenitei în coordonate timp-austenită transformată și timp-variația lungimii epruvetelor.

În figurile 2 și 3 sînt arătate diagramele cineticii transformării izoterme a austenitei în intervalul bainitic, pentru oțelul carbon cu 0,80%C

și pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,60%C. Diagramele celorlalte oțeluri și aliaje nu sînt redate, întrucît, în linii generale sînt similare.

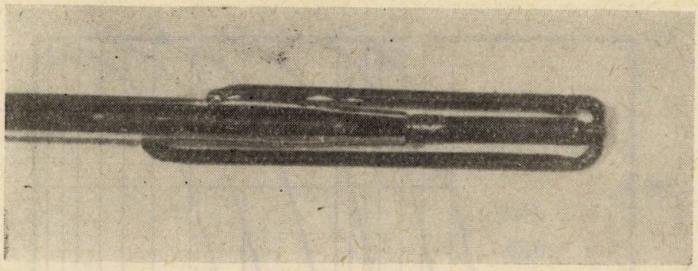


Fig. 1. — Cadrul suport probă, din baghete de cuarț.

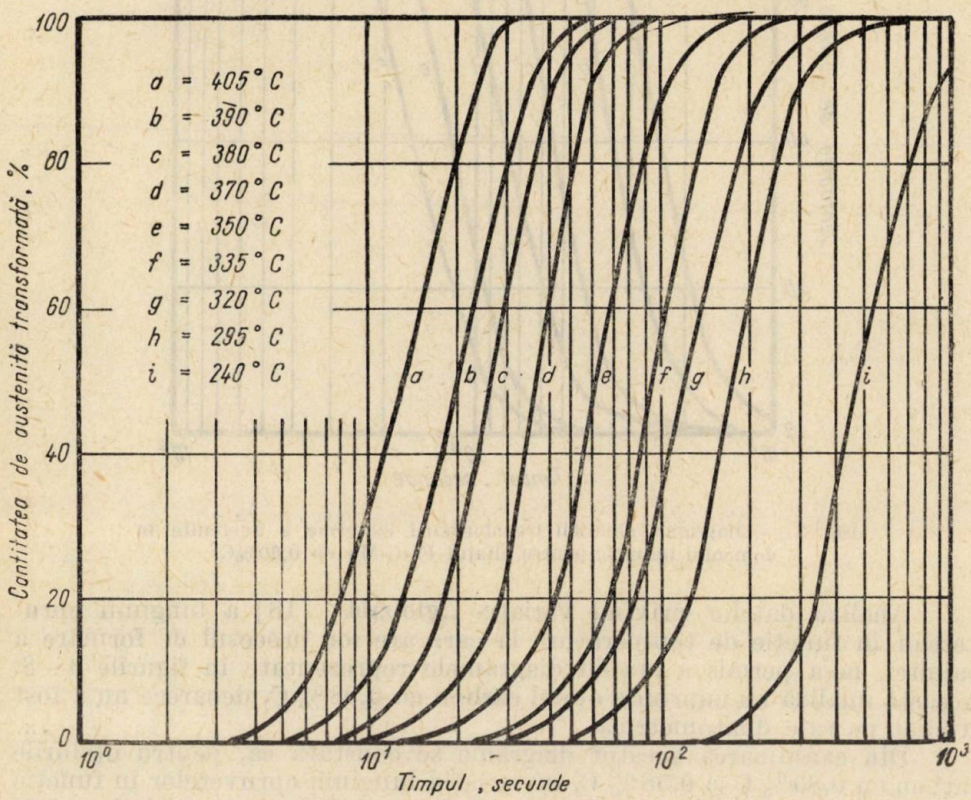



Fig. 2. — Diagrama cineticii transformării izoterme a austenitei în domeniul bainitic pentru oțelul carbon cu 0,80%C.

Procesul de formare a bainitei a fost examinat pe baza datelor din diagramele cineticii transformării izoterme a austenitei, sub aspectul

variației globale a lungimii epruvetelor, al variației valorilor energiei de activare a transformării austenitei în funcție de temperatură și sub aspectul modificării alurei curbelor din diagramele *TTT*.

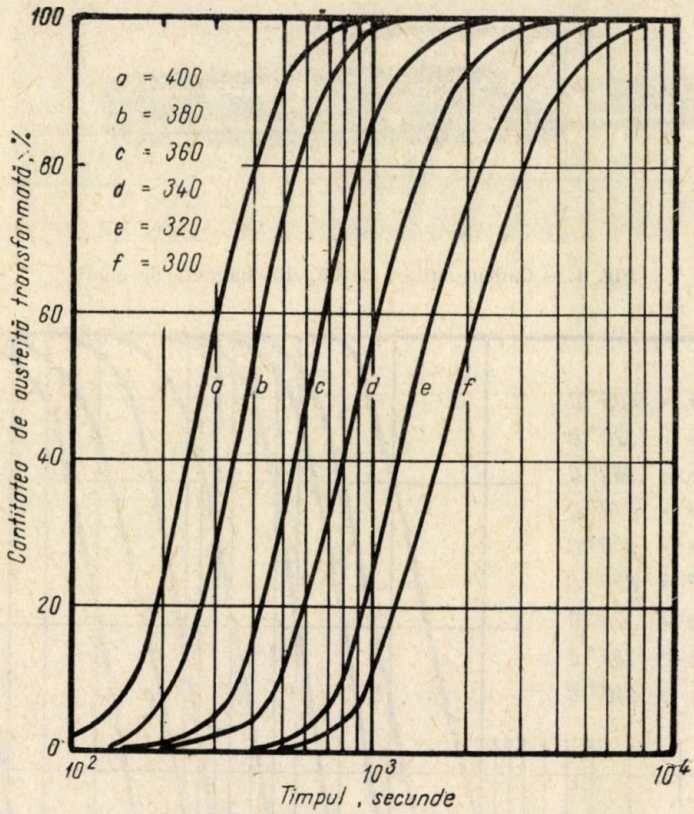



Fig. 3. — Diagrama cineticii transformării izoterme a austenitei în domeniul bainitic pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,60 %C.

Analiza datelor privind variația „globală" [18] a lungimii epruvetelor în funcție de temperatura la care are loc procesul de formare a bainitei, ne-a permis a stabili diagramele reprezentate în figurile 4—8. Această analiză nu cuprinde oțelul carbon cu 0,98 % C, deoarece nu a fost studiat pe cale dilatometrică.

Din examinarea acestor diagrame se constată că, pentru oțelurile carbon cu 0,80 % C și 0,58 % C, în variația lungimii epruvetelor în funcție de temperatura la care se desfășoară descompunerea austenitei există un salt. Acest salt apare în intervalul 370—320°C, pentru oțelul cu 0,80 %C și în intervalul 380—345°C pentru oțelul cu 0,58 %C.

Pentru aliajele Fe-C-Mn, lungimea epruvetelor a variat continuu cu temperatura de formare a bainitei, crescînd pe măsură ce temperatura

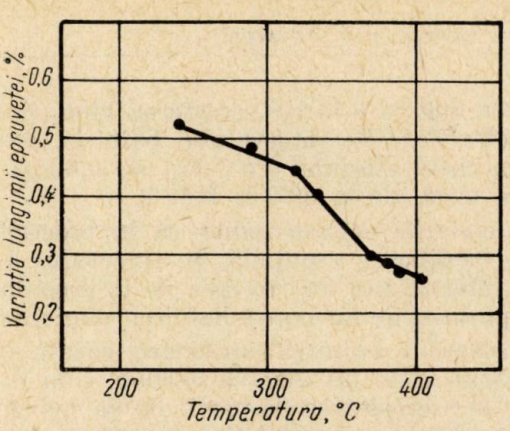



Fig. 4. — Variația lungimii epruvetelor la transformare izotermă a austenitei, la diverse temperaturi în domeniul bainitic, pentru oțelul carbon cu 0,80 %C.

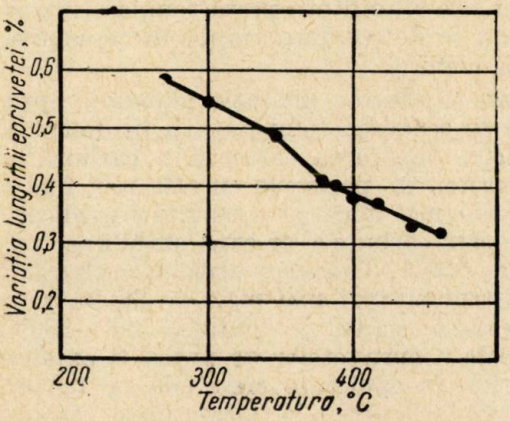



Fig. 5. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei, la diverse temperaturi în domeniul bainitic, pentru oțelul carbon cu 0,58 %C.

Fig. 8. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei, la diverse temperaturi în domeniul bainitic, pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,35 %C.

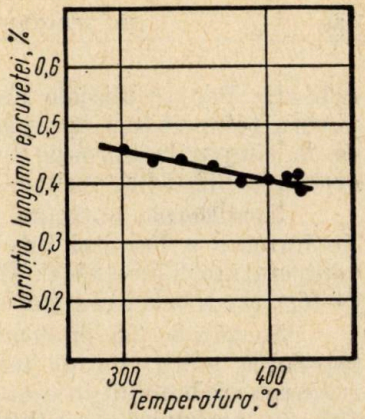



Fig. 6. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei, la diverse temperaturi în domeniul bainitic, pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,60 %C.

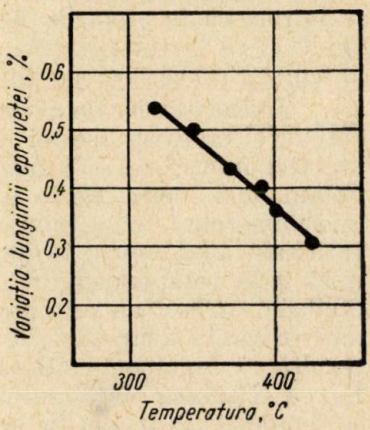
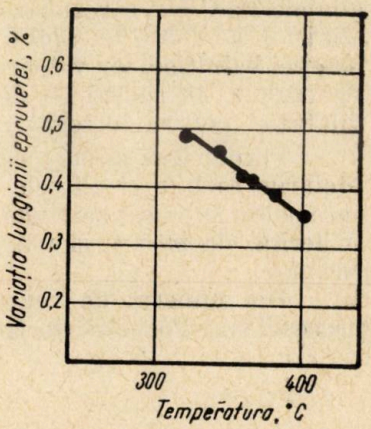



Fig. 7. — Variația lungimii epruvetelor la transformarea izotermă a austenitei, la diverse temperaturi în domeniul bainitic, pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,51 %C.



coboară. Pentru aliajele Fe-C-Mn cu 0,35 și 0,51 %C, creșterea dilatației, pentru temperaturi apropiate de extremitățile intervalului bainitic, este de la simplu la aproape dublu. În cazul aliajului Fe-C-Mn cu 0,60 %C, creșterea dilatației epruvetelor este mică, de la 0,39 la 0,45 %.

Rezultatele obținute pentru oțelurile carbon indică că în procesul de formare a bainitei intervine o modificare esențială, în intervalul de temperatură 320—380°C. În acest interval are loc trecerea de la procesul de formare a bainitei superioare la procesul de formare a bainitei inferioare.

Se admite că procesul de formare a bainitei superioare constă în separarea plăcuțelor de ferită — ferită care nu dizolvă carbon — în difuziunea carbonului în austenită și în precipitarea de particule de cementită din austenită. În schimb, în bainita inferioară ferita se separă ca o soluție suprasaturată, din care ulterior se precipită particule de carbură ε. Precipitarea de carburi de alt tip este semnalată chiar din austenită [6]. Problema dacă ferita din bainita inferioară conține final sau nu conține carbon este încă în discuție [14], [17]. În ceea ce privește carbura ε se afirmă că în oțelurile carbon nu are stabilitate peste temperatura de 260°C și că la temperaturi mai mari se descompune rapid în cementită, în cursul procesului de formare a bainitei [7].

Ținînd seama de aceste ipoteze explicarea dilatației globale a epruvetelor și creșterii acestei dilatații cu scăderea temperaturii în domeniul bainitei inferioare este foarte dificilă. Separarea carburei ε, carbură cu volum mai mare decît al cementitei, în particule cu atît mai fine și mai numeroase cu cît temperatura este mai mică, ar constitui o explicație rațională, însă numai în ipoteza în care carbura ε ar avea stabilitate termică și la temperaturi mai mari de 260°C. Deoarece această carbură în oțelurile carbon nu este stabilă la temperaturi mai mari de 260°C, și în nici un caz la temperaturile la care are loc saltul de dilatație, 320—380°C, rezultă că fenomenul dilatației finale a epruvetelor ar putea fi explicat fie de reținerea carbonului în ferită, în cantitate crescîndă pe măsură ce temperatura scade, fie de defectele structurale și tensiunile ce însoțesc precipitările de carburi din ferită în procesul de formare a bainitei, al căror număr și intensitate este normal să crească cu scăderea temperaturii, ca urmare a micșorării intensității difuziunii și intensității de relaxare [18].

Se constată o deosebire esențială între rezultatele obținute pentru aliajele Fe-C-Mn și rezultatele obținute pentru oțelurile carbon. În cazul aliajelor Fe-C-Mn nu apare saltul de dilatație în funcție de temperatura reacției bainitice, iar valoarea creșterii dilatației este funcție de conținutul de carbon, în sensul că de la un anumit conținut de carbon creșterea dilatației pentru întregul interval bainitic este mică.

Putem deci admite că procesele de formare a celor două bainite în oțelurile carbon și aliajele Fe-C-Mn se deosebesc foarte mult, deosebire care poate avea cauze multiple, legate eventual de solubilitatea carbonului în ferită, de natura și mărimea carburilor, precum și de stabilitatea lor termică.

Din punctul de vedere al variației valorilor energiei de activare, procesul transformării austenitei în bainită a fost analizat, pe baza datelor

furnizate de curbele cineticii transformării austenitei, folosind ecuația lui Arhenius.

$$k = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

unde $k$ este constanta vitezei de descompunere, dependentă de temperatură, $C$ este constanta de acțiune, $Q$ căldura de activare, $R$ constanta gazelor și $T$ temperatura absolută.

Reprezentînd pe log $k$ în funcție de reciproca temperaturii, se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular dă valoarea energiei de activare. Aceasta reprezintă un nivel de energie pe care atomii trebuie să-l depășească pentru a participa la proces. Viteza procesului este deci proporțională cu numărul de atomi a căror energie depășește valoarea $Q$. Ținînd seama că valoarea energiei de activare depinde de natura procesului și că funcția $e^{-\frac{Q}{RT}}$ variază rapid cu $Q$, rezultă că orice schimbare în natura procesului este reflectată de schimbarea coeficientului unghiular al dreptei ce reprezintă variația lui log $k$ în funcție de reciproca temperaturii.

În cazul nostru este convenabil a reprezenta în loc de log $k$, log $t$, unde $t$ este timpul necesar pentru desfășurarea unei părți definite din procesul de transformare a austenitei.

În figurile 9—14 este reprezentată variația lui log $t_{50}$ în funcție de reciproca temperaturii, pentru oțelurile și aliajele studiate, unde $t_{50}$ este timpul necesar pentru transformarea austenitei în proporție de 50%.

*Tabela 3*

**Valorile energiilor de activare**

| Nr. crt. | Materialul | % C | % Mn | Temperatura la care se modifică energia de activare °C | Valorile energiei de activare, $Q$ cal/mol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | în intervalul bainitei superioare | în intervalul bainitei inferioare |
| 1 | Oțel carbon | 0,98 | — | 340 | 25 500 | 11 000 |
| 2 | Oțel carbon | 0,80 | — | 340 | 22 500 | 9 000 |
| 3 | Oțel carbon | 0,58 | — | 350 | 16 000 | 8 000 |
| 4 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,60 | 3,30 | 345/300 | 17 000 | 13 000/1 000 |
| 5 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,51 | 3,30 | 355 | 13 500 | 7 000 |
| 6 | Aliaj Fe-C-Mn | 0,35 | 3,30 | 360 | 11 500 | 5 000 |

Din aceste diagrame se observă că oțelurile carbon și aliajele Fe-C-Mn cu 0,35% C și 0,51%C prezintă, la temperatura de circa 350°C, o modificare a energiei de activare. Cele două valori ale energiei de activare sînt distincte — tabela 3 — și corespund celor două procese diferite de formare a bainitei superioare și a bainitei inferioare, după cum s-a remarcat și de alți cercetători [10], [11], [12].

Energia de activare, atît pentru bainita superioară, cît și pentru bainita inferioară variază cu conținutul de carbon, valorile acesteia

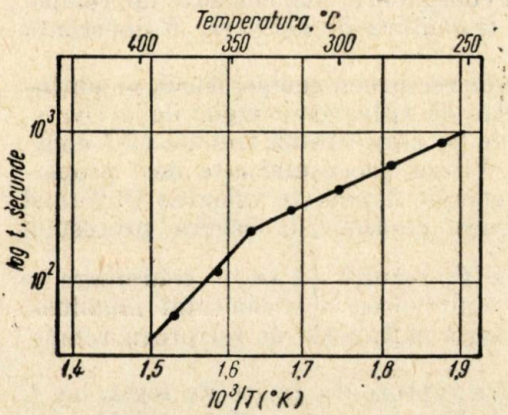



Fig. 9. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru oţelul carbon cu 0,98 %C.

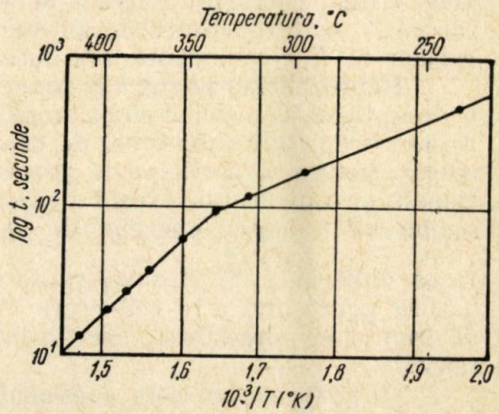



Fig. 10. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru oţelul carbon cu 0,80 %C.

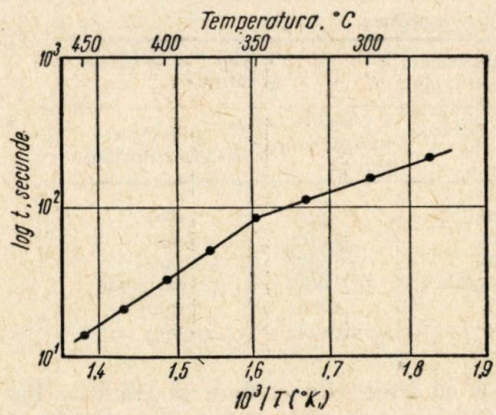



Fig. 11. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru oţelul carbon cu 0,58 %C.

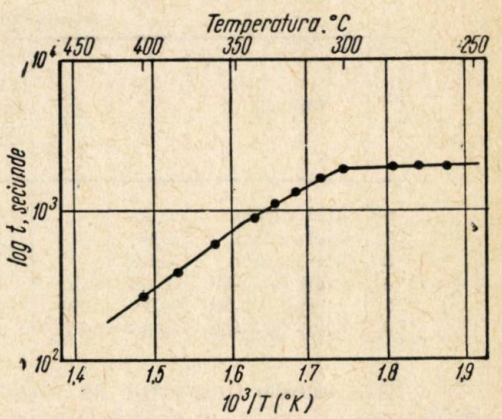



Fig. 12. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,60 %C.

micşorîndu-se cu scăderea conţinutului de carbon. Variaţia energiei de activare pentru cele două bainite în funcţie de conţinutul în carbon, arătată în figura 15, este liniară, ceea ce este în concordanţă cu datele obţinute pentru oţelurile carbon [10], [12].

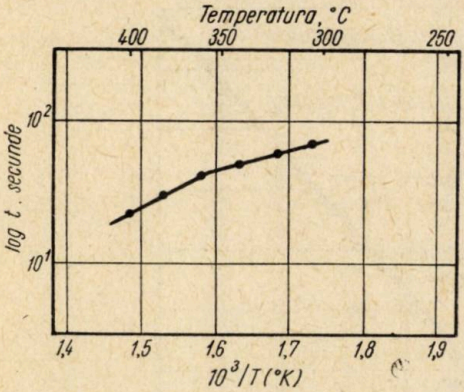



Fig. 13. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,51 %C.

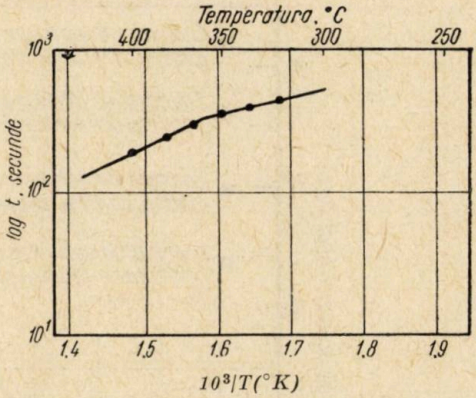



Fig. 14. — Variaţia constantei de viteză de descompunere izotermă a austenitei în domeniul bainitic în funcţie de temperatură pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,35 %C.

Aliajul Fe-C-Mn cu 0,6 %C reprezintă un caz particular, deoarece, spre deosebire de oţelurile carbon şi de aliajele Fe-C-Mn cu conţinut de carbon mai mic, prezintă, în intervalul bainitic, o dublă modificare a energiei de activare, la temperatura de 350 şi la 300°C. Această constatare conduce la ideea că în acest aliaj procesul de formare a bainitei s-ar schimba de două ori. Observăm însă că la 350°C modificarea energiei de activare este relativ mică, valoarea sa variază de la 17 000 la 13 000 cal/mol şi că la 300°C energia de activare se modifică foarte mult, de la 13 000 la 1 000 cal/mol.

Valoarea energiei de activare pentru temperaturi mai mari de 350°C se înscrie pe dreapta energiilor de activare ale bainitei superioare stabilite pentru oţelurile carbon şi celelalte aliaje Fe-C-Mn (fig. 15). Valoarea energiei de activare pentru intervalul 350—300°C nu se înscrie însă, pe nici una din cele două drepte, însă se plasează mai aproape de dreapta energiilor de activare ale bainitei superioare.

Ţinînd seama de valorile energiilor de activare stabilite pentru aliajul Fe-C-Mn cu 3,3 % Mn şi 0,6 % C se poate afirma că pînă la 350°C procesul de formare a bainitei superioare se desfăşoară normal, similar cu procesul din oţelurile carbon. Sub această temperatură bainita superioară continuă să se formeze predominant, însă simultan apare şi bainita inferioară. Sub temperatura de 300°C se formează numai bainită inferioară. Deci, carbonul în aliajele Fe-C-Mn, de la un anumit conţinut provoacă coborîrea temperaturii inferioare a intervalului în care se formează bainita superioară.

J. Barford a semnalat, la discuțiile organizate în 1962 de Journal of Iron and Steel Institute, că aliajele cu conținut mare de mangan și carbon prezintă o valoare unică, diferită de valorile obținute pentru oțelurile carbon. Aceasta ne îndreptățește să facem presupunerea că în aliajele

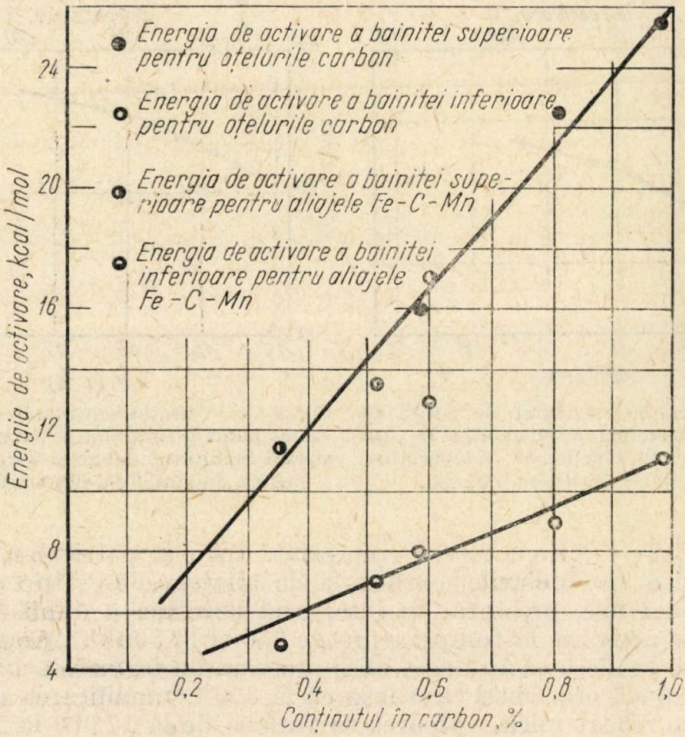



Fig. 15. — Variația energiei de activare pentru cele două bainite în funcție de conținutul de carbon.

menționate procesul de formare a bainitei rămîne neschimbat pe întregul interval bainitic [15].

Același autor constată, pe baza curbelor de început de transformare a austenitei, că în aliajele cu conținut mai mic de carbon și mangan, formarea bainitei inferioare începe de la temperatura de 320°C. Nu se indică la ce temperatură a avut loc schimbarea energiei de activare.

Datele noastre corelate cu cele ale lui Barford ne permit a face presupunerea că în aliajele Fe-C-Mn, mărirea conținutului în C și Mn, fie separat, fie împreună, determină o îngustare a intervalului bainitei inferioare și chiar suprimarea acestuia.

Rezultatele obținute pe această cale concordă cu cele obținute dilatometric pentru oțelurile carbon, în sensul că temperatura de circa 350°C, temperatură la care are loc schimbarea bruscă a valorilor energiei de activare în funcție de temperatura reacției bainitice, se plasează în

intervalul în care are loc saltul în variația dilatației globale a epruvetelor, 320—380°C.

Variația bruscă a valorilor energiei de activare pentru aliajele Fe-C-Mn, este un indiciu cert că și în cazul acestor aliaje are loc modificarea procesului de formare a bainitei, la temperatura de circa 350°C în aliajele Fe-C-Mn cu 0,35% C și 0,51%C și la temperaturile 350 și 300°C în aliajul Fe-C-Mn cu 0,60%C.

Reprezentînd datele din diagramele cineticii transformării izoterme a austenitei în coordonate timp temperatură am obținut diagramele *TTT*, pe care le redăm în figurile 16—21.

Analiza acestor diagrame se va referi exclusiv la intervalul bainitic. În diagramele *TTT* ale oțelurilor carbon, indiferent de conținutul lor în carbon, curbele de început de transformare a austenitei prezintă o ușoară schimbare de direcție, cu începere de la 350 ±5°C. Devierea este de natură a produce o ușoară concavitate a curbei spre axa ordonatelor.

În diagramele *TTT* ale aliajelor Fe-C-Mn, modificarea alurei curbelor de început de transformare a austenitei este mult mai pronunțată. Curbele de început de transformare a austenitei ale aliajelor Fe-C-Mn cu 0,35 și 0,60% C prezintă cîte o deviere sub formă de „C", iar în cazul aliajului Fe-C-Mn cu 0,51% o bruscă schimbare de direcție spre axa ordonatelor. Temperaturile la care se produc inflexiunile curbelor de început de transformare a austenitei în cele trei aliaje Fe-C-Mn sînt 370, 360 și 330°C, în ordinea creșterii conținutului de carbon.

Schimbarea alurei curbei de început de transformare a austenitei este legată de modificarea procesului de formare a bainitei. După cum am arătat și în lucrări anterioare, începutul devierei curbei pentru 1% austenită transformată se plasează într-un interval de temperatură în care de fapt are loc trecerea de la procesul de formare a bainitei superioare la cel al bainitei inferioare [13], [14].

Constatăm că și pe această cale, se pune în evidență, pentru toate materialele studiate, modificarea procesului de formare a bainitei. Astfel, în cazul oțelurilor carbon și aliajelor Fe-C-Mn cu 0,35% C și 0,51% C, trecerea de la procesul de formare a bainitei superioare la cel al bainitei inferioare are loc în jurul temperaturii de 350°C. În cazul aliajului Fe-C-Mn cu 0,60% C temperatura de 330°C la care se produce inflexiunea curbei de început de transformare a austenitei se plasează în intervalul 350—300°C, care, din analiza variației energiei de activare, este intervalul în care are loc tranziția între cele două procese de formare a bainitelor.

Observăm în plus, că modificarea alurei curbei de început de transformare a austenitei, atît pentru oțelurile carbon cît și pentru aliajele Fe-C-Mn, se extinde pe întreg intervalul bainitei inferioare și nu se limitează la un subinterval din domeniul bainitei inferioare [12].

*Concluzii.* Studiind dilatometric și magnetic cinetica transformării izoterme a austenitei în bainită, în trei oțeluri carbon și trei aliaje Fe-C-Mn și analizînd datele obținute sub aspectul dilatației globale a epruvetelor în funcție de temperatură, al variației constantei vitezei de descompunere

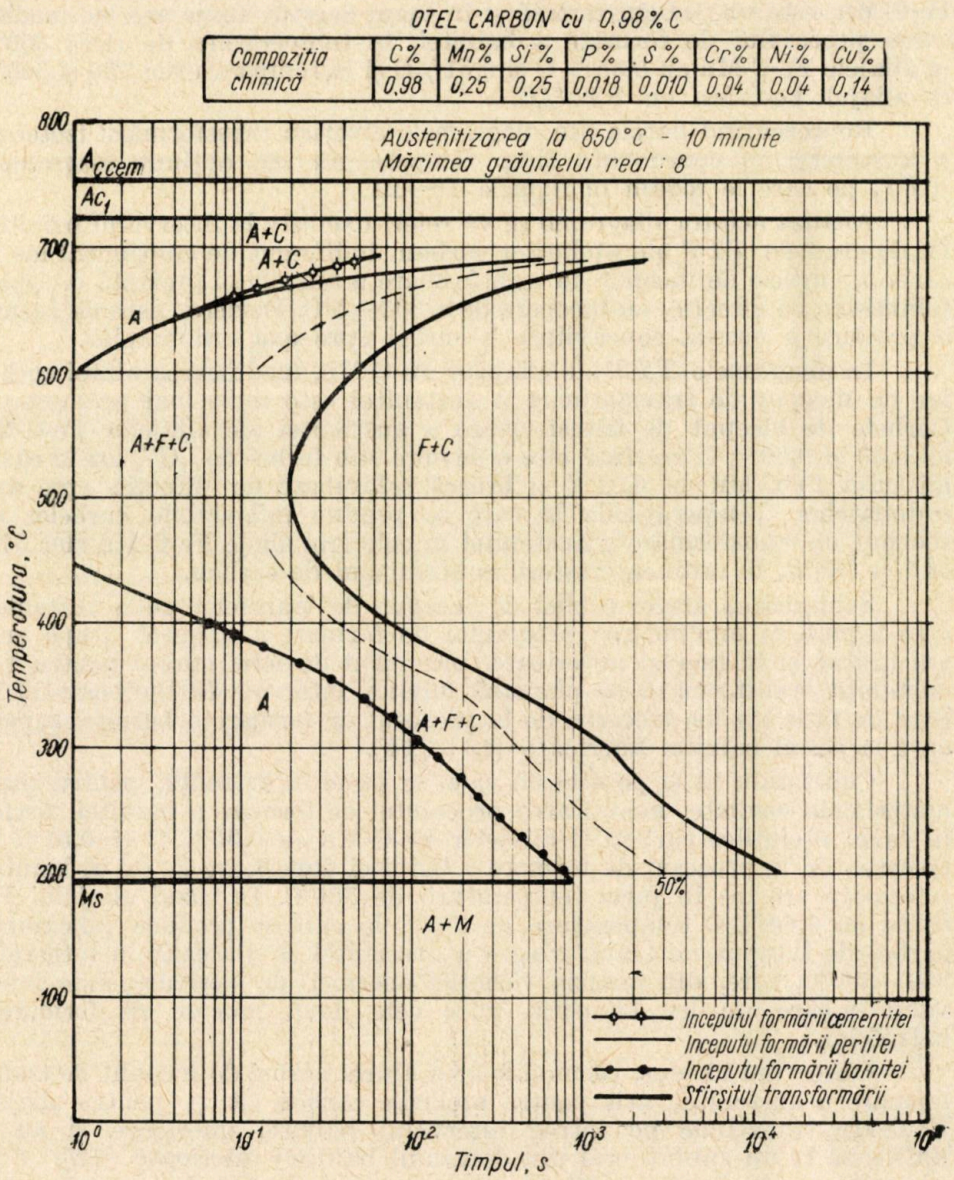



Fig. 16. — Diagrama *TTT* pentru oțelul carbon cu 0,98 %C.

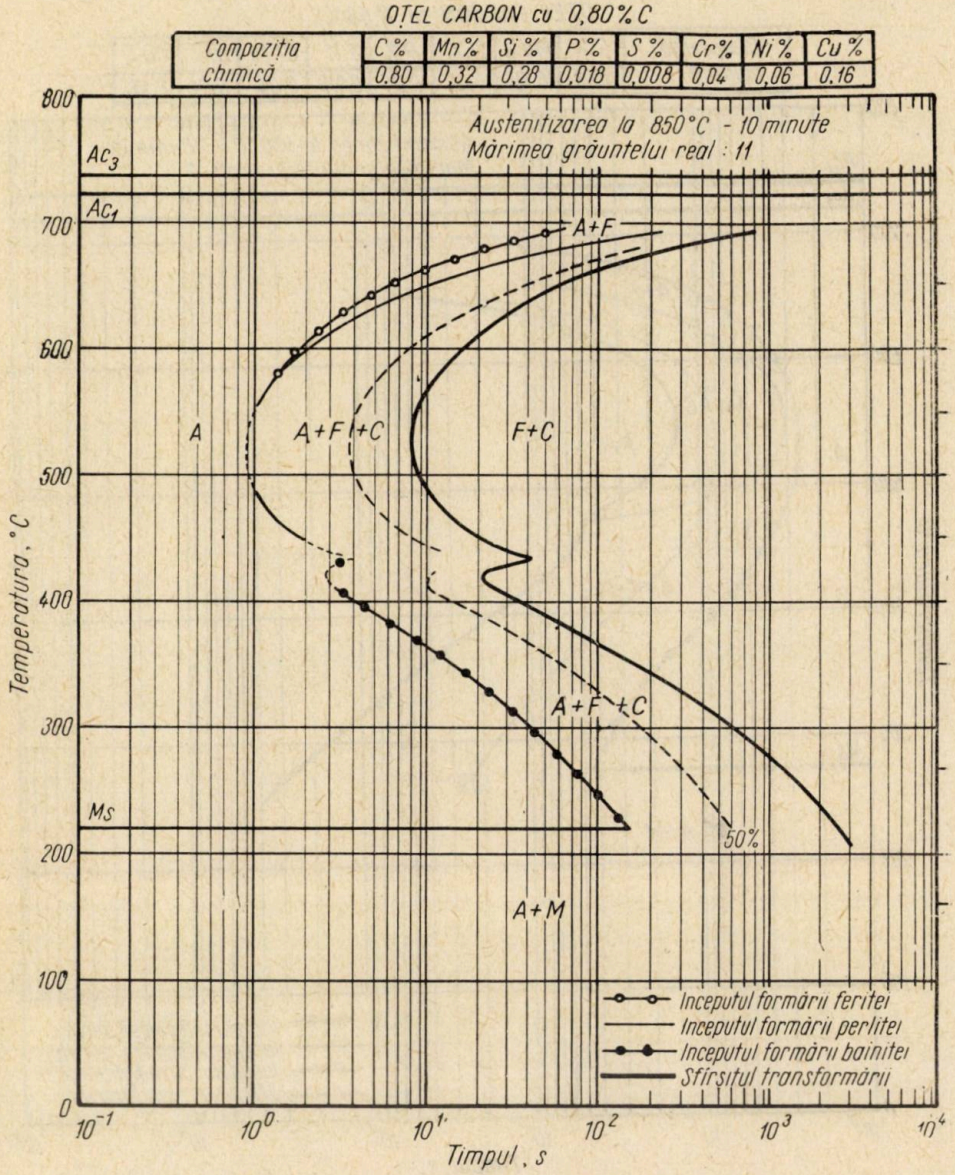



Fig. 17. — Diagrama *TTT* pentru oțelul carbon cu 0,80 %C.

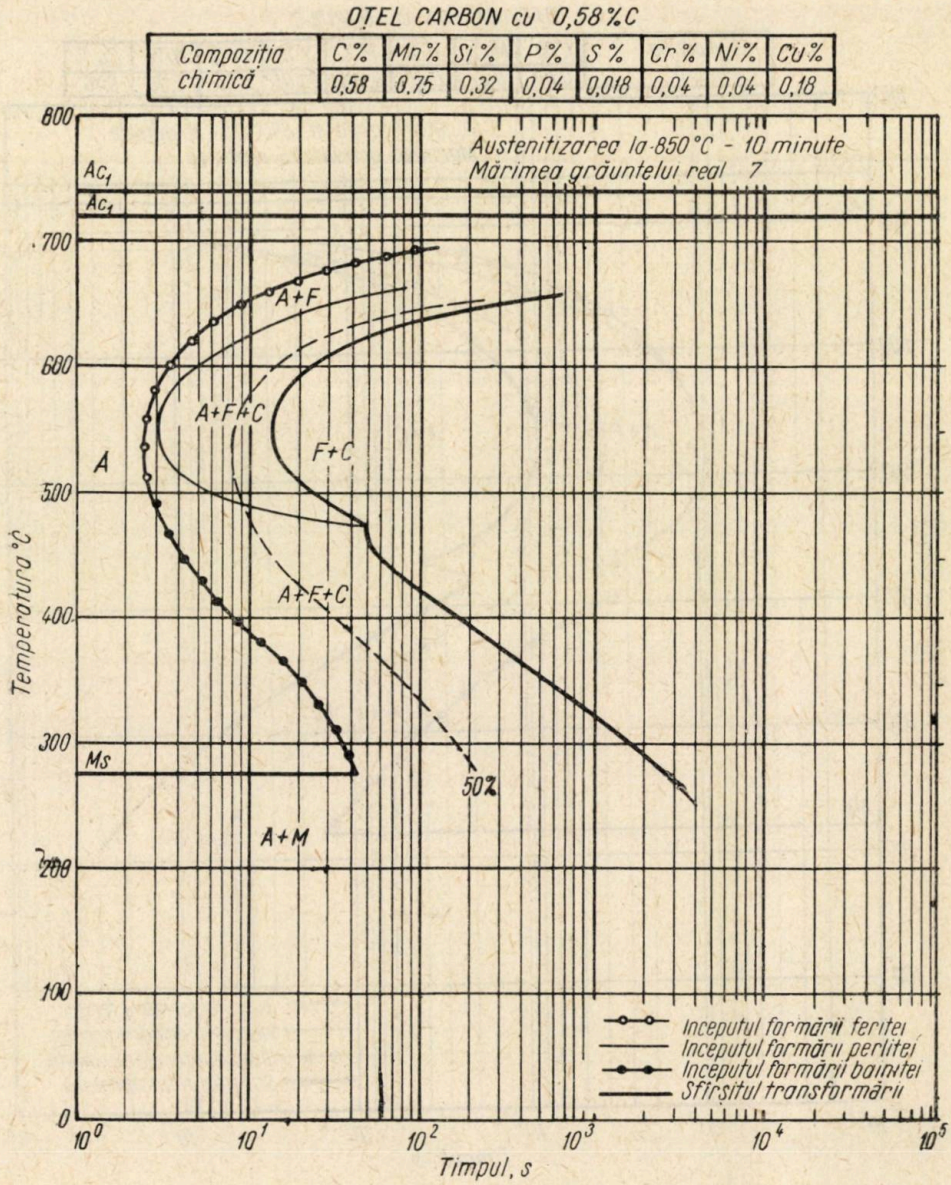



Fig. 18. — Diagrama *TTT* pentru oțelul carbon cu 0,58 %C.

ALIAJ Fe - C - Mn cu 0,60 % C

| Compoziția chimică | C % | Mn % | Si % | P % | S % | Ni % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,60 | 3,3 | 0,02 | 0,008 | 0,01 | 0,02 |

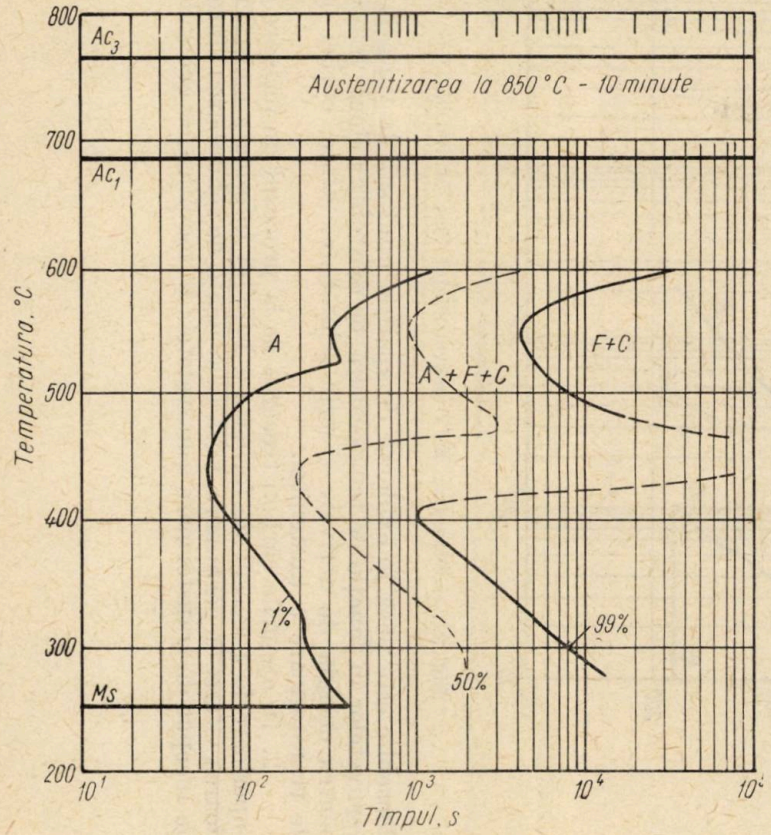



Fig. 19. — Diagrama *TTT* pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,60 %C.

ALIAJ Fe - C - Mn cu 0,51 % C

| Compoziția chimică | C % | Mn % | Si % | P % | S % | Ni % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,51 | 3,3 | 0,02 | 0,008 | 0,01 | 0,02 |

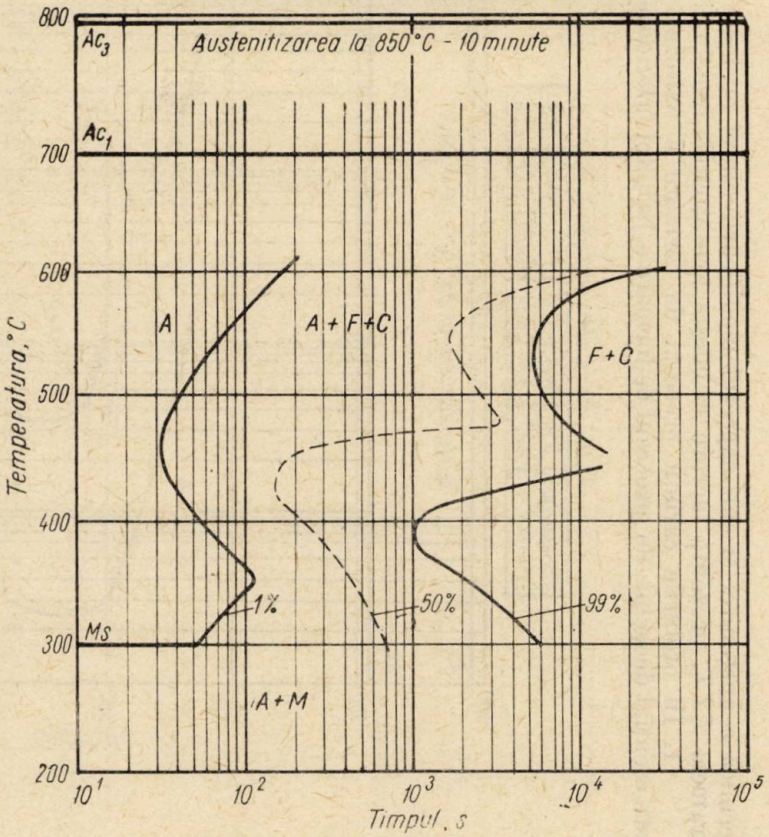



Fig. 20. — Diagrama *TTT* pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,51 %C.

termică a austenitei și sub aspectul modificării alurei curbelor din diagramele *TTT*, prezenta lucrare stabilește următoarele concluzii :

1. În oțelurile carbon procesul de formare a bainitei superioare este esențial deosebit de procesul de formare a bainitei inferioare. Această

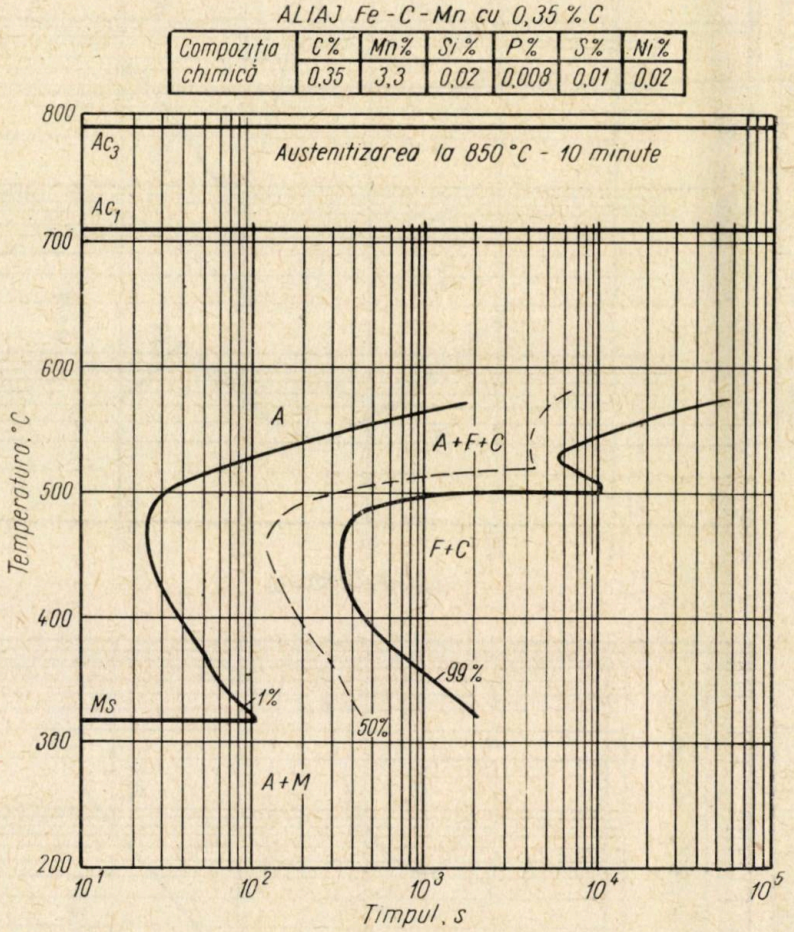



Fig. 21. — Diagrama *TTT* pentru aliajul Fe-C-Mn cu 0,35 %C.

deosebire este pusă în evidență de apariția unui salt în variația dilatației epruvetelor în funcție de temperatură, de existența a două valori distincte pentru energia de activare și prin schimbarea alurei curbei de început de transformare a austenitei.

2. În oțelurile carbon trecerea de la procesul de formare a bainitei superioare la procesul de formare a bainitei inferioare constă în : modificarea vitezei de germinare, pusă în evidență de schimbarea alurei curbelor de început de transformare a austenitei ; în modificarea energiilor de ger-

minare şi creştere manifestată global prin schimbarea valorii energiei de activare ; în separarea de carburi din ferita suprasaturată în carbon şi în reţinerea unui conţinut de carbon în ferită, manifestate atît direct cît şi prin efectele lor secundare — formare de defecte structurale şi tensiuni — prin apariţia unui salt în variaţia dilataţiei globale a epruvetelor.

3. În oţelurile carbon trecerea de la procesul de formare a bainitei superioare la procesul de formare a bainitei inferioare are loc într-un interval de temperatură şi datele obţinute pe diferite căi sînt concordante, deosebirile provenind numai din faptul că metodele de analiză nu cuprind procesul în totalitatea lui, ci se referă numai la aspecte separate ale procesului (viteza de germinare, energia globală de activare, separări de faze).

4. Modificarea procesului de formare a bainitei apare şi în aliajele Fe-C-Mn, fiind pusă în evidenţă de schimbarea valorii energiei de activare şi de modificarea alurei curbelor de început de transformare a austenitei.

5. În aliajele Fe-C-Mn, ca şi în oţelurile carbon, modificarea valorii energiei de activare se produce la cca 350°C. În aliajul Fe-C-Mn cu 0,60% C o modificare esenţială a valorii energiei de activare are loc şi la 300°C. Pentru acest aliaj, valorile energiei de activare corelate cu schimbarea alurei curbelor de început de transformare a austenitei indică că schimbarea procesului de formare a bainitei se desfăşoară într-un interval, în care are loc o suprapunere a proceselor de formare a celor două bainite.

6. Procesul de formare a bainitei inferioare în aliajele Fe-C-Mn se deosebeşte de procesul de formare a bainitei inferioare în oţelurile carbon, prin faptul că în variaţia dilataţiei epruvetelor în funcţie de temperatură nu apare un salt. Aceasta denotă că natura fazelor separate din ferita suprasaturată în carbon, caracteristicile lor fizice şi ca urmare şi efectele secundare legate de separarea acestor faze sînt cu totul altele.

*Primită la redacţie la data de 27 decembrie 1962*

## АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ БЕЙНИТА В НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ И СПЛАВАХ Fe-C-Mn

### РЕЗЮМЕ

Используя дилатометрический и магнитный методы, авторы исследовали кинетику изотермического превращения аустенита в бейнит в трех углеродистых сталях, содержащих 0,58, 0,80 и 0,98% С, и в трех сплавах Fe-C-Mn, содержащих 0,35, 0,51 и 0,60% С и 3,30% Mn.

В углеродистых сталях процесс образования верхнего бейнита в сущности отличается от процесса образования нижнего бейнита.

Это отличие подтверждается изменением скорости образования зародышей, которое ведет к изменению общего хода кривых начала превращения аустенита, изменением энергий образования зародышей

и роста, которое суммарно проявляется в виде изменения значения энергий активаций, выделением карбидов из пересыщенного углеродом феррита и задерживанием определенного количества углерода в феррите. Все эти явления проявляют себя как прямо, так и косвенными эффектами (образованием структурных дефектов и внутренних напряжений) в виде появления скачка в изменении суммарного расширения образцов. Переход от процесса образования верхнего бейнита к процессу образования нижнего бейнита имеет место в определенном интервале температур.

В сплавах Fe-C-Mn также появляется изменение процесса образования бейнита, доказанное изменением значения энергий кривых начала превращения.

Процесс образования нижнего бейнита в сплавах Fe-C-Mn отличается от процесса образования нижного бейнита в углеродистых сталях тем, что в изменении расширения образцов в зависимости от температуры никакого скачка не замечается. Отсюда можно сделать вывод о том, что природа фаз, выделенных из пересыщенного углеродом феррита, их физические характеристики и, следовательно, косвенные эффекты, связанные с выделением этих фаз, совсем иные.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Рамка-держатель для образцов, изготовленная из кварцевых палочек.

Рис. 2. — Диаграмма кинетики изотермического превращения аустенита в бейнитной области для углеродистой стали с 0,80 %C.

Рис. 3. — Диаграмма кинетики изотермического превращения аустенита в бейнитной области для сплава Fe-C-Mn с 0,60 %C.

Рис. 4. — Изменение длины образцов аустенита при различных температурах в бейнитной области для углеродистой стали с 0,80 %C.

Рис. 5. — Изменение длины образцов при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной области для углеродистой стали с 0,58 %C.

Рис. 6. — Изменение длины образцов при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной области для сплава Fe-C-Mn с 0,51 % C.

Рис. 7. — Изменение длины образцов при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной области для сплава Fe-C-Mn с 0,35 % C.

Рис. 8. — Изменение длины образцов при изотермическом превращении аустенита при различных температурах в бейнитной области для сплава Fe-C-Mn с 0,35 % C.

Рис. 9. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для углеродистой стали с 0,98 %C.

Рис. 10. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для углеродистой стали с 0,80% C.

Рис. 11. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для углеродистой стали с 0,58 %C.

Рис. 12. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для сплава Fe-C-Mn с 0,60 %C.

Рис. 13. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для сплава Fe-C-Mn с 0,51 % C.

Рис. 14. — Изменение константы скорости изотермического распада аустенита в бейнитной области в зависимости от температуры для сплава Fe-C-Mn с 0,35 %C.

Рис. 15. — Изменение энергии активаций для двух бейнитов в зависимости от содержания углерода.
Рис. 16. — Диаграмма *ТВП* для углеродистой стали с 0,98 % С.
Рис. 17. — Диаграмма *ТВП* для углеродистой стали с 0,80 % С.
Рис. 18. — Диаграмма *ТВП* для углеродистой стали с 0,58 % С.
Рис. 19. — Диаграмма *ТВП* для сплава Fe-C-Mn с 0,60 % С.
Рис. 20. — Диаграмма *ТВП* для сплава Fe-C-Mn с 0,51 % С.
Рис. 21. — Диаграмма *ТВП* для сплава Fe-C-Mn с 0,35 % С.

## ASPECTS DU PROCESSUS DE FORMATION DE LA BAINITE DANS QUELQUES ACIERS AU CARBONE ET ALLIAGES Fe-C-Mn

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié dilatométriquement et magnétiquement la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite en bainite, dans trois aciers au carbone contenant 0,58 ; 0,80 et 0,98% de carbone, et trois alliages Fe-C-Mn à 0,35 ; 0,51 et 0,60% de carbone et 3,30% de manganèse.

Dans les aciers au carbone le processus de formation de la bainite supérieure diffère essentiellement de celui de la formation de la bainite inférieure.

La différence est mise en évidence par la modification de la vitesse de germination, manifestée par le changement de l'allure des courbes du début de la transformation de l'austénite ; par la modification de l'énergie de germination et d'augmentation des germes manifestée globalement par le changement de la valeur de l'énergie d'activation ; par la séparation de carbures dans la ferrite sursaturée de carbone et par la rétention d'une certaine quantité de carbone dans la ferrite, manifestées aussi bien directement, que par leurs effets secondaires — formation de défauts structuraux et de tensions — par l'apparition d'un saut dans la variation de la dilatation globale des éprouvettes.

Le passage du processus de formation de la bainite supérieure au processus de formation de la bainite inférieure a lieu pendant un intervalle de température.

Dans les alliages Fe-C-Mn la nature différente des processus de formation de deux bainites apparaît également, mise en évidence par le changement de la valeur de l'énergie d'activation et par la modification de l'allure des courbes du début de la transformation.

Le processus de formation de la bainite inférieure diffère dans les alliages Fe-C-Mn, du processus de formation de la bainite inférieure dans les aciers au carbone, par le fait qu'il n'apparaît pas de saut dans la variation de la dilatation des éprouvettes, en fonction de la température. Cela dénote que la nature des phases séparées de la ferrite sursaturée de carbone, leurs caractéristiques physiques et comme suite également les effets secondaires rattachés à la séparation de ces phases, sont tout à fait autres.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Cadre-support d'échantillon, fait de baguettes de quartz.

Fig. 2. — Diagramme de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite dans le domaine bainitique, pour l'acier au carbone à 0,80 % de carbone.

Fig. 3. — Diagramme de la cinétique de la transformation isotherme de l'austénite dans le domaine bainitique, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,60 % de carbone.

Fig. 4. — Variation de la longueur des éprouvettes pendant la transformation isotherme de l'austénite, à différentes températures du domaine bainitique, pour l'acier à 0,80 % de carbone.

Fig. 5. — Variation de la longueur des éprouvettes pendant la transformation isotherme de l'austénite, à différentes températures du domaine bainitique, pour l'acier à 0,58 % de carbone.

Fig. 6. — Variation de la longueur des éprouvettes pendant la transformation isotherme de l'austénite, à différentes températures du domaine bainitique, pour les alliages Fe-C-Mn à 0,60 % de carbone.

Fig. 7. — Variation de la longueur des éprouvettes pendant la transformation isotherme de l'austénite, à différentes températures du domaine bainitique, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,51 % de carbone.

Fig. 8. — Variation de la longueur des éprouvettes pendant la transformation isotherme de l'austénite, à différentes températures du domaine bainitique, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,35 % de carbone.

Fig. 9. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'acier à 0,98 % de carbone.

Fig. 10. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'acier à 0,80 % de carbone.

Fig. 11. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'acier à 0,58 % de carbone.

Fig. 12. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,60 % de carbone.

Fig. 13. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,51 % de carbone.

Fig. 14. — Variation de la constante de vitesse de décomposition isotherme de l'austénite, dans le domaine bainitique, en fonction de la température, pour l'alliage Fe-C-Mn à 0,35 % de carbone.

Fig. 15. — Variation de l'énergie d'activation des deux bainites, en fonction de la teneur en carbone.

Fig. 16. — Diagramme *TTT* de l'acier à 0,98 % de carbone.

Fig. 17. — Diagramme *TTT* de l'acier à 0,80 % de carbone.

Fig. 18. — Diagramme *TTT* de l'acier à 0,58 % de carbone.

Fig. 19. — Diagramme *TTT* de l'alliage Fe-C-Mn à 0,60 % de carbone.

Fig. 20. — Diagramme *TTT* de l'alliage Fe-C-Mn à 0,51 % de carbone.

Fig. 21. — Diagramme *TTT* de l'alliage Fe-C-Mn à 0,35 % de carbone.

## BIBLIOGRAFIE

1. J. R. Low, *Fracture*. Ed. B. L. Averbach et all., MIT Press. and John Wiley, 68—90, 1959.
2. G. V. Smith, R. F. Mehl, Trans. AIME, **150**, 211—226 (1942).
3. A. E. Austin, C. M. Schwartz, Proc. ASTM, 52, 592—596 (1952).
4. — Ibid., App. 1, 543—579.
5. I. Pomey et collab., Comptes Rendus, **251**, *15*, 1507—1508 (1960).
6. I. Delîry et collab., Comptes Rendus, **252**, *18*, 2713—2715 (1961).
7. S. J. Matas, R. F. Hehemann, Trans. AIME, **221**, 179—185 (1961).
8. T. Ko, S. A. Kottrell, Journal of the iron and steel institute, **172**, 307—313 (1952).
9. *** Progress Reports of the Committee on Metallography Proc. ASTM, **50**, 444—454 (1950) ; **52**, 543—572 (1952) ; **53**, 505—530 (1953).

10. S. V. RADCLIFFE, F. O. ROLLASON, Journal of the iron and steel institute, **191**, 56—65 (1959).
11. P. VASUDEVAN et collab., Iron and Steel, 22 May, 229—232 (1959).
12 J. S. WHITE, W. S. OWEN, Journal of the iron and steel institute, may, 79—82 (1960).
13. TR. DUMITRESCU, C. IONECU, M. SOLACOLU, St. cerc. metalurg., **VI**, *4* (1961); Revue Roumaine de Métallurgie, **VII**, *1* (1962); Trattamenti dei Metalli, **V**, *23* (1962).
14. — St. cerc. metalurg., **VII**, *3* (1962); Revue Roumaine de Métallurgie, **VI**, *2* (1962).
15. J. BARFORD, W. S. OWEN, Journal of the Iron and Steel Institute, 200, 553—557 (1962).
16. TR. DUMITRESCU, C. IONESCU, M. SOLACOLU, St. cerc. metalurg., **VI**, *1* (1961); Revue Roumaine de Métallurgie, **VI**, *2* (1961).
17. F. E. WERNER et collab., Trans. ASM, 49, 823—841 (1957).
18. O. BOLGIU, M. BOLGIU, St. cerc. métalurg., **VII**, *1* (1962).

# OBSERVAȚII ASUPRA ALUMINIULUI

DE

MARIA BOLGIU și OVIDIU BOLGIU

## I. INTRODUCERE

Proprietățile fizice, chimice și mecanice ale aluminiului determină marele interes pe care îl prezintă acest metal din punct de vedere tehnic și științific.

Obținerea industrială a aluminiului de puritate mare, ajungînd la titlul convențional de $99{,}999_3\%$ Al, oferă un punct de plecare comod pentru prepararea acestui metal de puritate și mai avansată, prin *topire zonară*.

În aceste condiții studiul aluminiului de diferite purități și din puncte de vedere variate, a făcut obiectul a foarte numeroase cercetări, în special în ultimul deceniu.

Un loc deosebit îl ocupă în cercetările recente studiul proprietăților fizice ale aluminiului bazat în special pe variația rezistivității electrice [1], [2], [3], [4].

Studiul recoacerii metalelor [5], [6], [7] a dus la introducerea și precizarea mai mult sau mai puțin, a noțiunilor de *ecruisare*, *restaurare*, *recristalizare* și *poligonizare*.

Încercarea de explicarea fenomenelor a dus la introducerea noțiunii de *dislocație* [8] cu tot ansamblul de teorii și cercetări care au derivat din aceasta.

Problema preparării monocristalelor a condus la ideea de *ecruisare critică* [9].

Aluminiul a fost și este metalul cel mai indicat pentru cercetarea fenomenelor în legătură cu ecruisarea și recoacerea, deoarece, așa cum a arătat M. Crussard [10], este ușor de obținut foarte pur, recristalizează în cristale mari sau chiar în monocristale fără să formeze macle, nici la deformare ca zincul, nici la recoacere ca în cazul cuprului și din cauza greutății atomice mici dă röntgenograme foarte nete, practic fără difuzie.

Noțiunile pe care le-am menționat sînt astăzi destul de bine precizate ; trebuie totuși amintită posibilitatea de a da unora din ele semnificații diferite.

Prin *restaurare* propriu-zisă se înțelege restabilirea, mai mult sau mai puțin, a proprietăților mecanice dinainte de ecruisare. Această *restaurare* corespunde eliminării dislocațiilor din blocurile de mozaic și perfecționării pereților lor [3]. Se vorbește și de o *restaurare* parțială numai a conductibilității electrice, care corespunde eliminării lacunelor și care nu pare afectată de conținutul de impurități [3].

La toate metalele și aliajele studiate pînă acum, cu excepția aluminiului purificat prin topire zonară, în timpul recoacerii se produce mai întîi restaurarea, propriu-zisă, care este urmată de recristalizare sau în anumite cazuri de poligonizare [4] *).

În cazul aluminiului purificat prin topire zonară restaurarea propriu-zisă a proprietăților mecanice în timpul recoacerii nu se produce [3], [4], [11], așa încît după un prim stadiu de restabilire parțială a conductibilității electrice (sub —79°C) urmează „recristalizarea" în cazul unui ecruisaj puternic, sau « poligonizarea » în cazul unui ecruisaj slab [3], [4] *).

Se poate întîmpla ca recristalizarea cu germinarea și creșterea unor cristale mari să fie urmată de poligonizare, ca ultim stadiu în recoacere [4] *), [12]. O. Dimitrov [3], [4] a arătat că aluminiul în lame subțiri sub o anumită grosime nici nu cristalizează nici nu-i cresc domeniile în timpul recoacerii chiar pînă la 600°C.

Grosimea limită este pentru aluminiul rafinat cu 99,97% Al de 5 μ iar pentru cel purificat prin topire zonară de 0,15 μ.

Trebuie semnalat că M. Crussard [10] a observat încă din anul 1944 că aluminiul poate să recristalizeze fie prin germinare și creștere, fie „in situ", după cum este ecruisat mai puternic sau mai slab. Definiția dată recristalizării „in situ" [10] **) este aproape identică cu cea dată de O. Dimitrov [4] ***) *poligonizării*.

Este neîndoelnic vorba de același fenomen.

Obiectul lucrării de față este în special de a lămuri cum se reflectă schimbările pe care le suferă aluminiul în timpul încălzirii, în dilatația sa *reticulară* și *globală*, în funcție de *biografia* sa.

Se înțelege prin *dilatație globală*, dilatația măsurată macroscopic a unei probe cu o anumită biografie. Această dilatație este rezultanta [13] dilatației produse de variația cu temperatura a parametrului rețelei pe porțiunile coerente ale acesteia și a dilatației neregularităților structurale, care, în funcție de biografia materialului poate fi mai mult sau mai puțin diferită de cea a domeniilor coerente ale rețelei.

Pentru lămurirea unor aspecte se va face uz și de unele determinări calitative, privind eliminarea energiei înmagazinate în metal în timpul ecruisării.

Materialul care a stat la baza lucrării de față a fost un aluminiu „Rafinal" dublu rafinat electrolitic SAVA 99,999, pus la dispoziția noastră

*) J. Montuelle, p. 85, p. 197 și G. Chaudron, p. 198.
**) p. 141.
***) p. 86.

de D. E. Hugony, căruia îi mulțumim și pe această cale. Acest aluminiu are, conform datelor ce ni s-au comunicat, un titlu convențional $99{,}999_3$ cu principalele impurități Si 0,0002%, Fe 0,0001% și Cu 0,0001%.

P. Albert [4] *) utilizînd iradierea cu neutroni a analizat un aluminiu cu același titlu convențional, ajungînd la un titlu real de 99,994% Al.

## II. DILATAȚIA RETICULARĂ A ALUMINIULUI

Variația parametrului *a* al rețelei aluminiului a făcut obiectul unor numeroase cercetări [14]—[20].

În planșa I, figura A este redată într-o reprezentare grafică cît se poate de exactă variația parametrului *a* al aluminiului în funcție de temperatură conform unora din lucrările citate.

Pentru temperaturile sub 25°C datele publicate de R. F. Figgins și colaboratorii [20] au fost recalculate din Å în unități kX conform tabelei 1. Ele concordă perfect cu celelalte date.

Din examenul planșei I, figura A rezultă că parametrul *a* al rețelei aluminiului suferă trei schimbări nete de coeficient de dilatație.

— *O primă schimbare* de coeficient de dilatație reticulară are loc între —180 și —30°C. Acestei schimbări îi corespunde domeniul de

*Tabela 1*

**Dilatația aluminiului recalculată în unități kX, după [20]**

| Temperatura | | Parametrul | |
|---|---|---|---|
| °K | °C | în Å | în unități kX |
| 20,4 | —252,76 | 4,03186 | 4,023732 |
| 32,3 | —240,86 | 4,03191 | 4,023781 |
| 44,4 | —228,76 | 4,03201 | 4,023881 |
| 55,1 | —218,06 | 4,03219 | 4,024061 |
| 60,0 | —213,16 | 4,03239 | 4,024261 |
| 75,0 | —198,16 | 4,03271 | 4,024580 |
| 85,7 | —187,46 | 4,03314 | 4,025009 |
| 106,2 | —166,96 | 4,03412 | 4,025988 |
| 115,6 | —157,96 | 4,03462 | 4,026486 |
| 125,0 | —148,16 | 4,03528 | 4,027145 |
| 298,7 | + 25,86 | 4,04968 | 4,041516 |

temperatură în care are loc eliminarea aproape totală a excesului de rezistivitate electrică rezultat din ecruisarea aluminiului purificat prin topire zonară (titlu real 99,999% Al), așa cum reiese din planșa I figura B reprodusă după figura 18 dată de O. Dimitrov [3]. Limita superioară a acestui domeniu coincide cu temperatura de recoacere a aluminiului ecruisat în plăci deasupra căreia conductibilitatea electrică crește brusc pentru aluminiul de puritate mai mare de 99,998 Al% [1].

Rezultă așa cum s-a mai arătat [13] că micșorarea forțelor de legătură interatomică corespunzătoare creșterii coeficientului de dilatație

*) p. 28.

favorizează micşorarea numărului de neregularităţi structurale şi restaurarea în cea mai mare parte a proprietăţilor electrice.

Aluminiul purificat prin topire zonară recristalizează în domeniul amintit într-un timp mai lung sau mai scurt după cum ne găsim către partea inferioară sau către cea superioară a acestui domeniu [3]. În cazul aluminiului mai impur recristalizarea are loc la temperaturi mai ridicate, cum are loc de altfel în mare parte şi restaurarea conductibilităţii electrice.

Este de remarcat şi faptul că în acest domeniu, de schimbare a coeficientului de dilataţie reticulară a aluminiului, conductibilitatea sa termică prezintă un minim [21] *) la —125°C.

— *O a doua schimbare* de coeficient de dilataţie reticulară, tot o mărire, apare net în planşa I între 200 şi 300°C.

A. Kochanovska [19] circumscrie această schimbare între 220 şi 280°C şi o socoteşte însoţită de anizotropie, ceea ce este pus la îndoială de W. B. Pearson [12] **).

Este important faptul, ca şi în cazul fierului [13], că anomalia semnalată prima oară de A. Kochanovska există, chiar dacă nu este vorba de o anizotropie, ci numai de creşterea coeficientului de dilataţie reticulară.

Pentru aluminiul purificat prin topire zonară mărirea coeficientului de dilataţie în domeniul menţionat nu mai are nici-o influenţă asupra variaţiei rezistivităţii electrice cu temperatura de recoacere a materialului în prealabil ecruisat. Aceasta este explicabil deoarece aluminiul purificat prin topire zonară este complet recristalizat la temperatura acestei schimbări.

În cazul aluminiului de puritate mai mică al doilea domeniu de temperatură cu schimbare de coeficient de dilataţie reticulară a aluminiului coincide cu domeniul de temperatură de recoacere, pentru care rezistivitatea electrică este minimă [23] ***), [25] ****).

Proprietăţile mecanice ale aluminiului comercial se schimbă foarte sensibil în acest domeniu de temperatură, aşa cum se vedere în planşa I, figura C reprodusă după M. Protopopescu [24] *****).

Mărirea coeficientului de dilataţie marchează, aşa cum s-a mai spus, micşorarea forţelor de legătură interatomice şi deci determină, aşa cum se constată, o scădere a rezistenţei la tracţiune $\sigma_r$ . Fenomene analoge s-au evidenţiat pentru fier [18]. Aceasta bineînţeles deoarece prin răcire o parte din caracteristicile dobîndite la încălzire se menţin.

— *O a treia schimbare* a coeficientului de dilataţie al aluminiului se evidenţiază în plaşa I, figura A între circa 475 şi 560°C. Şi această schimbare reprezintă tot o mărire de coeficient de dilataţie reticulară. Este de aşteptat ca încălzirea unei probe de aluminiu peste această temperatură să ducă la o nouă scădere a proprietăţilor mecanice, ceea ce trebuie pus în legătură

*) p. 162.
**) p. 314.
***) fig. 12, p. 85.
****) fig. 19, p. 333.
*****) p. 334.

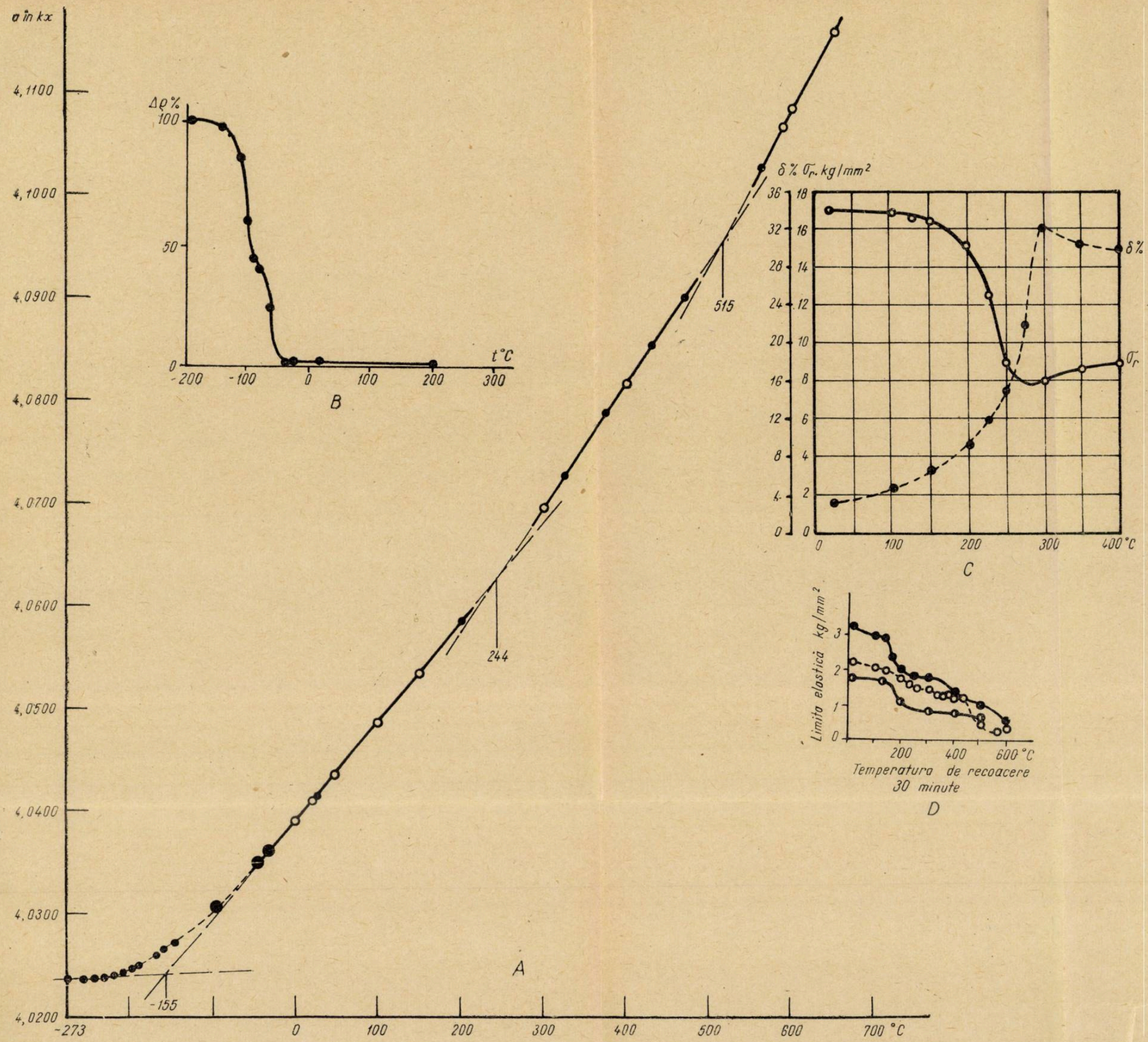



Fig. A. — Variaţia parametrului $a$ al reţelei aluminiului în funcţie de temperatură (dilataţia reticulară).
- ● După [20] pînă la 25°C.
- ◉ După [17] peste 300°C.
- ○ După [15].
- ◉ După [16] şi [18].

Fig. B. — Evoluţia excesului de rezistivitate electrică rezultat din ecruisajul aluminiului purificat prin topire zonară (10 p.p.m. impurităţi) în cursul unor recoaceri izocrone de 100 ore la diferite temperaturi. După [3].

Fig. C. — Variaţia rezistenţei la întindere ($\sigma_r$) şi a plasticităţii ($\delta$%) în funcţie de temperatura de recoacere pentru aluminiul 99,55 %Al deformat în prealabil cu $\Delta_s = 93{,}61$ %. După [23].

Fig. D. — Curba de recoacere a unor monocristale de aluminiu. Variaţia limitei elastice cu temperatura de recoacere timp de 30 minute. După [10].

cu necesitatea unei încălziri foarte îndelungate peste circa 500°C spre a obține o recoacere perfectă.

Scăderea limitei elastice prin încălzire îndelungată peste 620°C relatată de M. Crussard [10] *) trebuie legată de același fenomen.

Determinările de limită elastică la monocristale redate de Crussard [10] **) și reproduse în figura D din planșa I ilustrează a doua schimbare dintre 200 și 300°C și a treia schimbare către 500°C.

Din cele ce preced se evidențiază clar existența a trei domenii de transformare *subalotropică reticulară* [13] ale aluminiului, domenii care din măsurătorile parametrului *a* date de literatură apar destul de întinse și anume :

— domeniul de transformare dintre —180 și —30°C,

— domeniul de transformare dintre 200 și 300°C, delimitat de A. Kochanovska între 220 și 280°C,

— domeniul dintre 475 și 560°C.

Se naște întrebarea, cum se reflectă aceste transformări în dilatația globală și în modul de variație al energiei acumulate în aluminiul cu mai multe sau mai puține neregularități structurale.

## III. DILATAȚIA GLOBALĂ

S-a definit dilatația globală ca fiind dilatația măsurată dilatometric (macroscopică) pe o probă cu o anumită biografie. Este evident că *dilatația globală* a aceluiași material depinde de biografia lui. Datele de dilatație reticulară pe care le-am reprodus sînt pentru aluminiu recopt îndelungat.

Cum apare dilatația reticulară a unui aluminiu cu o anumită biografie nu știm. Este de presupus, așa cum este dovedit la fier pentru ferita constituenților de călire și revenire, că deosebirile de parametri în zonele coerente ale rețelei, nu sînt prea sensibile în funcție de biografie.

Așa fiind, pînă vom avea date de înregistrare continuă a variației parametrului rețelei aluminiului cu diferite biografii, ceea ce sperăm să nu întîrzie prea mult, ne vom permite să considerăm diferențele între dilatația globală și dilatația reticulară a materialului recopt ca fiind datorite în totalitate variațiilor de număr și dimensiuni ale spațiilor de neregularități structurale.

Determinări de dilatație globală (macroscopică) pe aluminiu recopt au fost făcute de mulți cercetători [25]—[29], fiind însă importantă pentru obiectul studiului de față evoluția dilatației la încălziri succesive ale aluminiului cu diferite biografii, ne vom servi numai de determinările proprii pe Rafinal SAVA $99{,}999_3$.

S-au trasat curbe de dilatație în mai multe cicluri succesive pe acest aluminiu tratat în patru moduri diferite. O primă probă notată nr. 1 de „Rafinal" a fost preparată prin topire într-un tub de sticlă de cuarț și s-a răcit cu cuptorul, obținînd prin solidificare exact epruveta supusă

*) p. 116.
**) p. 114.

apoi dilatației, fără nici-o prelucrare mecanică ulterioară, care ar fi putut introduce noi neregularități structurale.

O probă martoră preparată în același mod examinată la microscop a arătat că răcirea fiind lentă s-au format cristale mari.

— O a doua probă de „Rafinal" notată nr. 2, a fost laminată la rece cu o reducere de secțiune de 50% și ținută la temperatura camerei timp de trei ani.

Placa laminată a fost debitată în baghete imediat după laminare. După trei ani una din baghete a fost scurtată de la unul din capete la lungimea de 22 mm a probei pentru dilatometru.

— A treia probă, notată nr. 3 a constat dintr-o baghetă dilatometrică identic preparată cu precedenta și recoaptă timp de 40 ore la 580 $\pm$ 10°C într-un cuptor cu regulator automat de temperatură, la care încălzirea se oprea cînd temperatura de 580°C era depășită cu circa 10°C și pornea din nou cînd această temperatură scădea cu circa 10°C.

— A patra probă notată nr. 4, a fost confecționată dintr-o baghetă tratată identic cu precedenta (nr. 3) și care a fost apoi alungită prin tracțiune cu circa 2%.

Din mijlocul baghetei, care avea inițial 80 mm, s-a scurtat prin două tăieturi transversale o tije de 22 mm necesară determinărilor dilatometrice.

Proba nr. 1 (Rafinal topit, și răcit cu cuptorul) a fost de 21,6 mm lungime, iar celelalte trei de 22 mm lungime.

Pentru toate probele s-au trasat cu înregistrare optică, cîte 3 cicluri succesive de dilatație absolută.

În diagramele din figurile 1, 2, 3 și 4 dilatația absolută este redată, așa cum a fost înregistrată, fără a se adăuga dilatația tubului de sticlă de cuarț topit în care s-au încălzit probele.

Înregistrarea originală a dilatației probei nr. 1 s-a făcut așa încît o dilatație de $5.10^{-3}$ cm era reprezentată prin 28,2 mm. Pentru probele nr. 2, 3 și 4 înregistrările originale s-au făcut cu o amplificare mai mare, așa încît $5.10^{-3}$ cm dilatație apărea reprezentată prin 47 mm.

Pe figurile 1—4, care au fost reduse mult la imprimare, scara este redată grafic.

Încălzirea s-a făcut în toate cazurile cu 3°C pe minut, iar răcirea cu cuptorul în circa 7 ore, bineînțeles la început mult mai rapid și apoi din ce în ce mai lent pînă la temperatura ambiantă.

Din examenul figurii 1 rezultă că la primul ciclu de încălzire și răcire (curba *1*) coeficientul de dilatație al „Rafinalului", solidificat prin răcire de la 700°C cu cuptorul, prezintă micșorări importante la 245°C și după 448°C; micșorări mai puțin marcate apar între 44 și 186°C. Aceste micșorări de coeficient de dilatație corespund contracției permanente a probei, care se vede din traseul curbei de răcire, că este foarte mare.

La al doilea și al treilea ciclu la temperatura de 244°C, în loc de micșorare a coeficientului de dilatație, apare o mărire a acestuia întocmai ca în dilatația reticulară a aluminiului. Contracția permanentă se micșorează continuu de la un ciclu la altul și se vede clar că la al doilea și al treilea nu mai este datorită decît micșorărilor de coeficient de dilatație care au

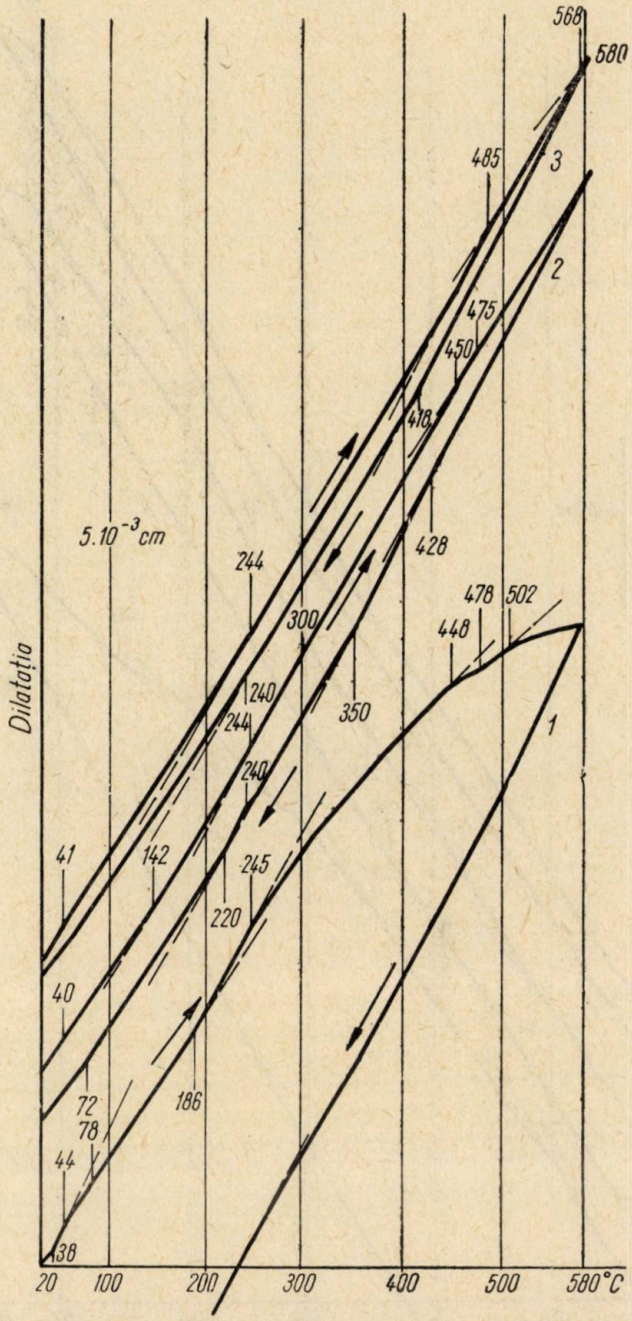



Fig. 1. — Dilatația absolută a probei nr. 1 de „Rafinal" cu titlu convențional $99{,}999_3$ topit și răcit cu cuptorul. Probă de 21,6 mm lungime, încălzire cu 3°C pe minut, răcire cu cuptorul, înregistrare optică. Curba *1* — primul ciclu de dilatație ; curba 2 — al doilea ciclu de dilatație ; curba 3 — al treilea ciclu de dilatație.

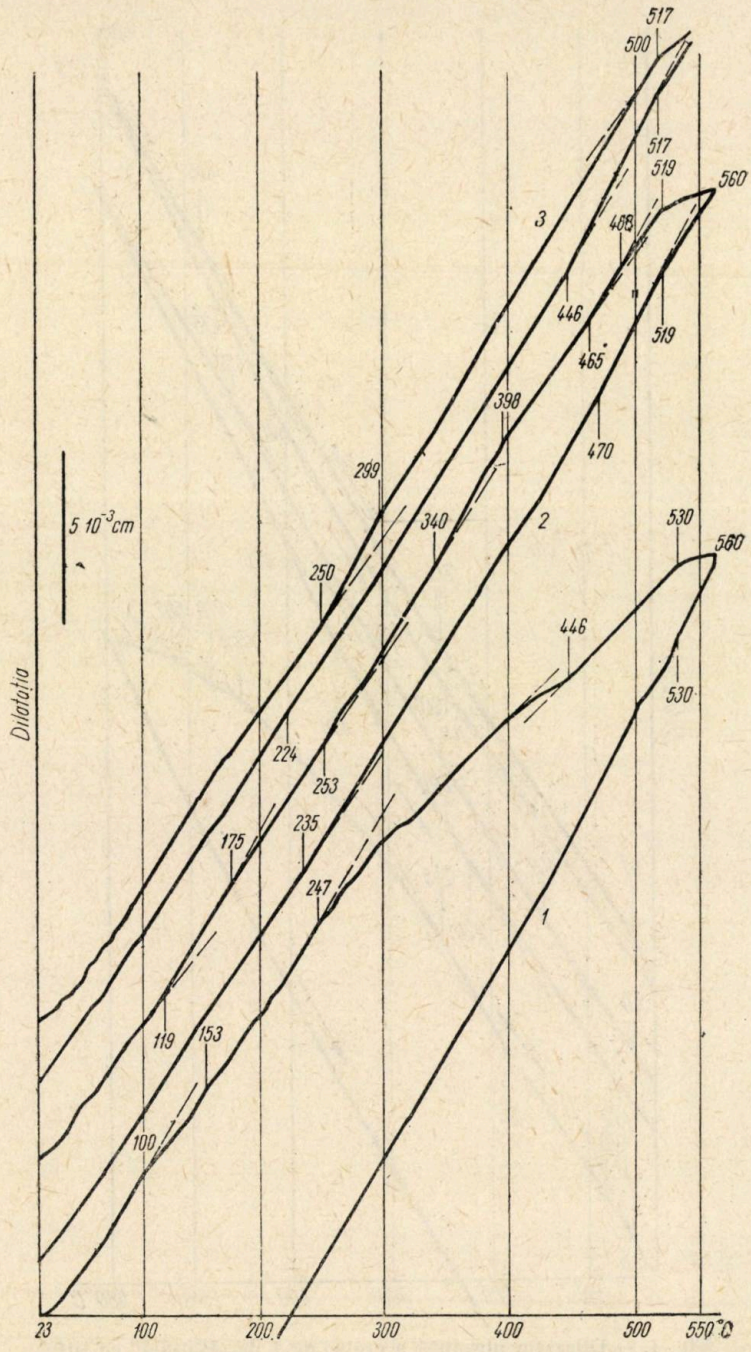



Fig. 2. — Dilatația absolută probei nr. 2 de „Rafinal", laminat în placă la rece cu reducere de 50% și ținut trei ani. Probă de 22 mm lungime, încălzire cu 3°C/minut, răcire cu cuptorul, înregistrare optică. Curba 1 — primul ciclu; curba 2 — al doilea ciclu; curba 3 — al treilea ciclu.

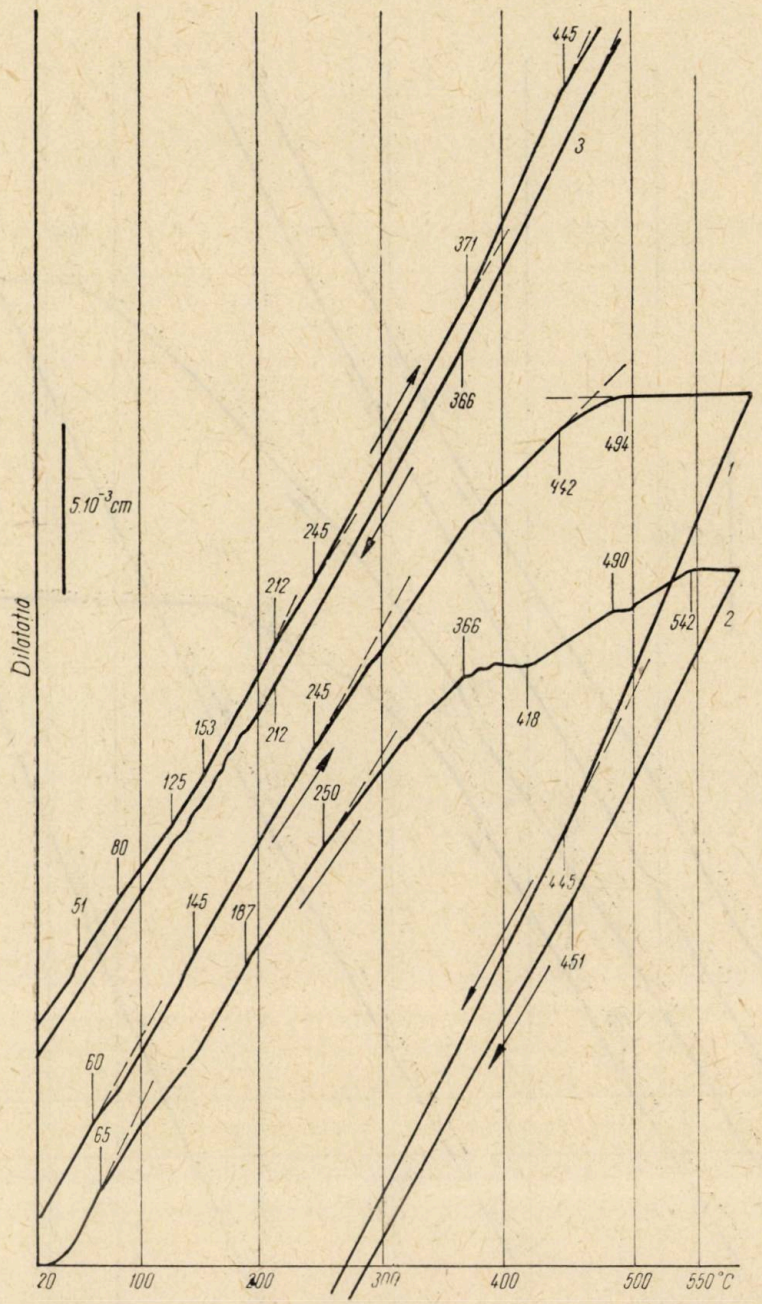



Fig. 3. — Dilatația absolută a probei nr. 3 de „Rafinal" provenită dintr-o probă identică cu proba nr. 2 recoaptă 40 ore la 580 ± 10°C deci cu schimbări multiple de temperatură de circa 20°C. Probă de 22 mm lungime, încălzire cu 3°C/minut, răcire cu cuptorul, înregistrare optică.

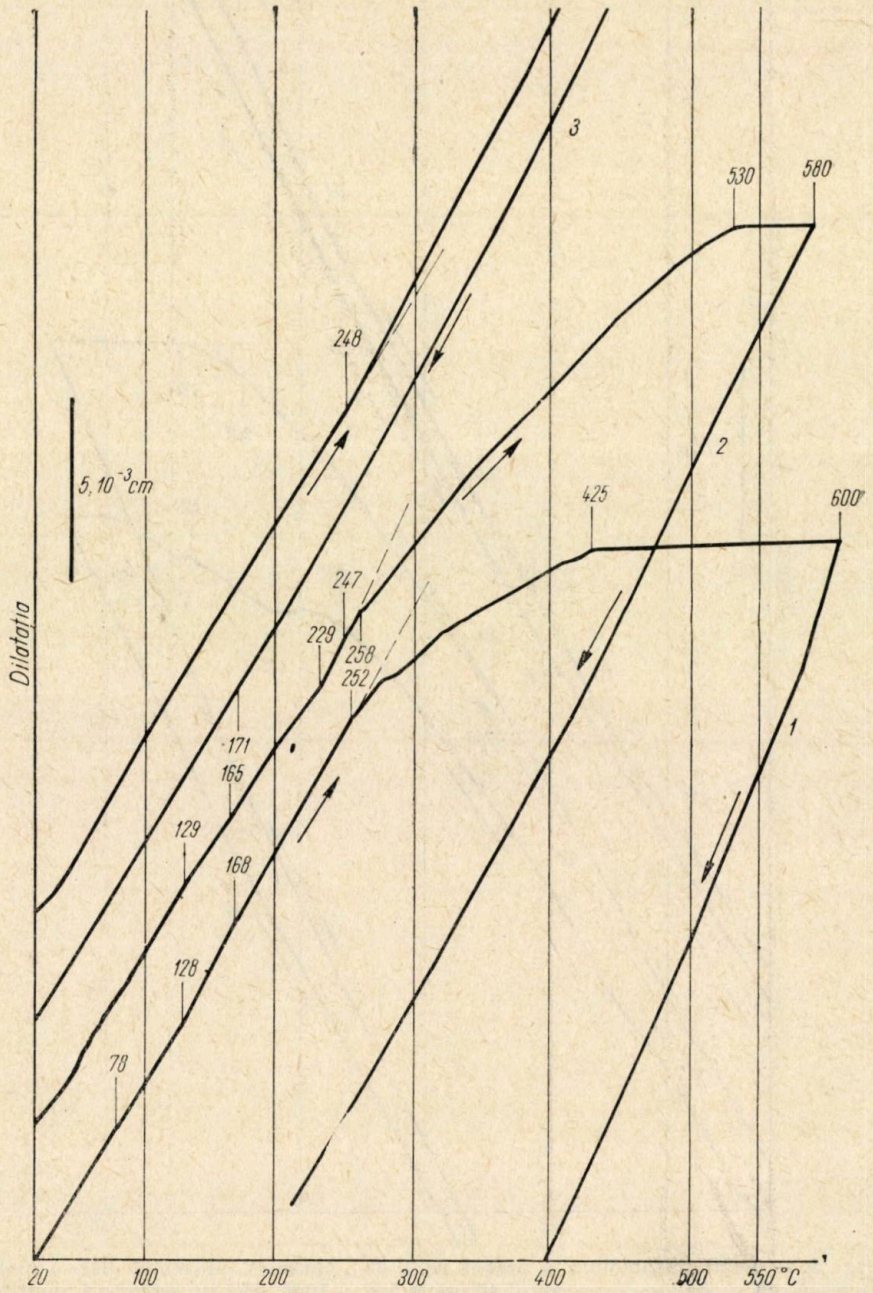



Fig. 4. — Dilatația absolută a probei nr. 4 de „Rafinal" provenită dintr-o probă identică cu proba nr. 3 alungită prin tracțiune cu circa 2 %. Probă de 22 mm lungime, încălzire cu 3°C/min, răcire cu cuptorul, înregistrare optică.

loc la temperaturi din ce în ce mai ridicate, respectiv peste 475 și peste 485°C.

Contracțiile permanente corespund micșorării volumului neregularităților structurale și conduc de la un ciclu la altul către *stabilizarea structurii*. La primul ciclu de încălzire și răcire continuă, această *stabilizare a structurii* se produce intens peste 244°C și se accentuează peste 448°C.

La ciclurile următoare *stabilizarea structurii* se vede că mai are loc, însă numai la temperaturi peste 450°C.

Apare existența unui punct de *transformare subalotropică* [13] a aluminiului la circa 244°C, care se manifestă în dilatația globală, la început prin micșorarea coeficientului de dilatație și deci micșorarea volumului neregularităților structurale, iar apoi, la ciclurile următoare la fel ca în dilatația reticulară (planșa I, figura A), printr-o mărire a coeficientului de dilatație al structurii stabilizate pentru acea temperatură.

Dilatația probei nr. 2 de „Rafinal", laminat cu reducere de secțiune 50%, apare similară (figura 2) celei a probei nr. 1, cu mici deosebiri. Punctul de transformare de la 244°C apare puțin mai sus (247—253°C) ceea ce este aproape în limita erorilor de ±5°C de determinarea temperaturilor. Stabilizarea structurii în timpul ciclurilor *2* și *3* are loc peste 519 respectiv 517°C.

Proba nr. 3 de „Rafinal", care a suferit o recoacere cu șocuri de ±10°C în jurul temperaturii de 580°C, se comportă în cursul ciclurilor de dilatație sensibil diferit (figura 3) de cele două probe precedente.

Contracția permanentă în cele trei cicluri de încălzire depășește de peste două ori pe cea a probei nr. 2. Rezultă că prin recoacerea cu șocuri de ±10°C în jurul temperaturii de 580°C, cu toate că din punct de vedere micrografic s-a realizat formarea de cristale mari, totuși s-au acumulat foarte multe neregularități structurale al căror volum se micșorează la primul ciclu de încălzire în mare parte peste 500°C.

La al doilea ciclu de încălzire procesul de *stabilizarea structurii* este tot așa de puternic ca și la primul și se produce intens chiar la temperaturi mai joase (la primul ciclu peste 442°C iar la al doilea peste 366°C).

Punctul de transformare de la 244°C, pe figură la 245 și 250°C, are în primele două cicluri de încălzire încă caracterul unui punct care determină intensificarea stabilizării structurii. Este de remarcat și faptul că dilatația totală la primul ciclu este mai mare decît la al doilea, ceea ce însemnează că în al doilea ciclu se produce un cuantum de perfecționare a structurii mai mare decît în primul.

Ciclul al treilea de dilatație are același caracter ca și la probele 1 și 2, ceea ce arată că la toate trei probele *gradul de stabilizare a structurii* după ciclul al doilea de încălzire este aproape identic. Utilizăm noțiunea de *stabilizare a structurii* în sensul de apropiere de un ciclu de dilatație stabil, fără contracție sau expansiune permanentă după răcirea la temperatura ambiantă. Această stabilizare a structurii implică reducerea la un minimum stabil la temperatura ambiantă, al volumului neregularităților structurale. Ce neregularități se elimină și ce neregularități își schimbă configurația precum și dinamica acestor fenomene în funcție de tempe-

ratură nu face obiectul studiului de faţă, în care ne preocupă numai efectul total.

Proba nr. 4 diferă de proba nr. 3 printr-o deformare la tracţiune cu circa 2% din lungime. Este deci sigur că această probă a avut mai multe neregularităţi structurale şi este de presupus că *stabilizarea structurii* se va face cu contracţii permanente de volum mai mari decît în cazul probei nr. 3 şi cu atît mai mult al probei nr. 2.

Presupunerea se dovedeşte exactă aşa cum se vede pe curbele din figura 4, unde contracţia permanentă totală apare cu circa 16% mai mare decît la proba nr. 3.

Se constată că contracţia de 16% în plus, faţă de proba nr. 3, introdusă prin alungire cu 2% la tracţiune a probei 4, reprezintă circa 40% din contracţia totală permanentă a probei nr. 2. Este de presupus că îmbătrînirea tip de 3 ani a probei nr. 2 la temperatura ambiantă a stabilizat mult structura acestei probe după reducerea secţiunii sale cu 50% prin laminare şi a redus foarte mult contracţia permanentă faţă de cea pe care ar fi avut-o la o determinare făcută imediat după laminare. Această presupunere va trebui să fie verificată în cadrul unor cercetări ulterioare, pe probe nou laminate. Se evidenţiază din aspectul curbelor *1* şi *2* din figurile 3 şi 4, că există o deosebire netă între natura neregularităţilor structurale introduse în timpul recoacerii cu şocuri şi cele introduse prin alungire de 2%.

Stabilizarea probei nr. 4 după al doilea ciclu este, aşa cum era de aşteptat, mai mică decît a celorlalte probe, fapt vizibil (figura 4, curba *3*) în contracţia permanentă mai mare la ciclul 3.

Punctul de transformare subalotropică socotit de noi la încălzire la 244°C, pentru argumente care se vor vedea mai departe, apare şi pe curbele din figura 4 în mod net între 247 şi 252°C.

Existenţa unui domeniu de stabilizarea structurii situat peste 500°C este evidentă şi probabil legată tot de un punct de transformare subalotropică, care în dilataţia reticulară apare la circa 515°C. În cercetări ulterioare pe aluminiu stabilizat structural cît mai perfect este de precizat poziţia acestui punct.

Cercetarea unui aluminiu purificat prin topire zonară va aduce rezultate interesante.

## IV. SPECTRUL DE TEMPERATURĂ ŞI ANALIZA TERMICĂ DIFERENŢIALĂ

*Spectrul de temperatură* [30] este o analiză termică diferenţială efectuată în vid şi fără un etalon, aşa încît una din sudurile termocuplului diferenţial se găseşte în proba de studiat şi cealaltă la 3—4 mm distanţă în vid (figura 5).

Încălzirea probei cu sudura din ea şi a sudurii din vid se face prin radiaţie.

Dacă aluminiul nu ar avea nici-o transformare, spectrul său de temperatură ar trebui să fie o curbă cu o formă asemănătoare celei a

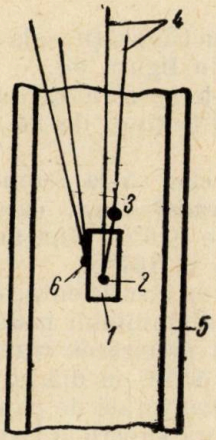



Fig. — 5. Schema montajului pentru înregistrarea spectrelor de temperatură.

*1* — Probă; *2* — sudura din probă a termocuplului diferențial; *3* — sudura din vid a termocuplului diferențial; *4* — firele care leagă termocuplul difetențial la galvanometrul cu oglindă al dispozitivului înregistrator; *5* — tubul așezat în cuptor și în care se face vid; *6* — sudurile termocuplului cu care se măsoară temperatura probei și se urmărește încălzirea.

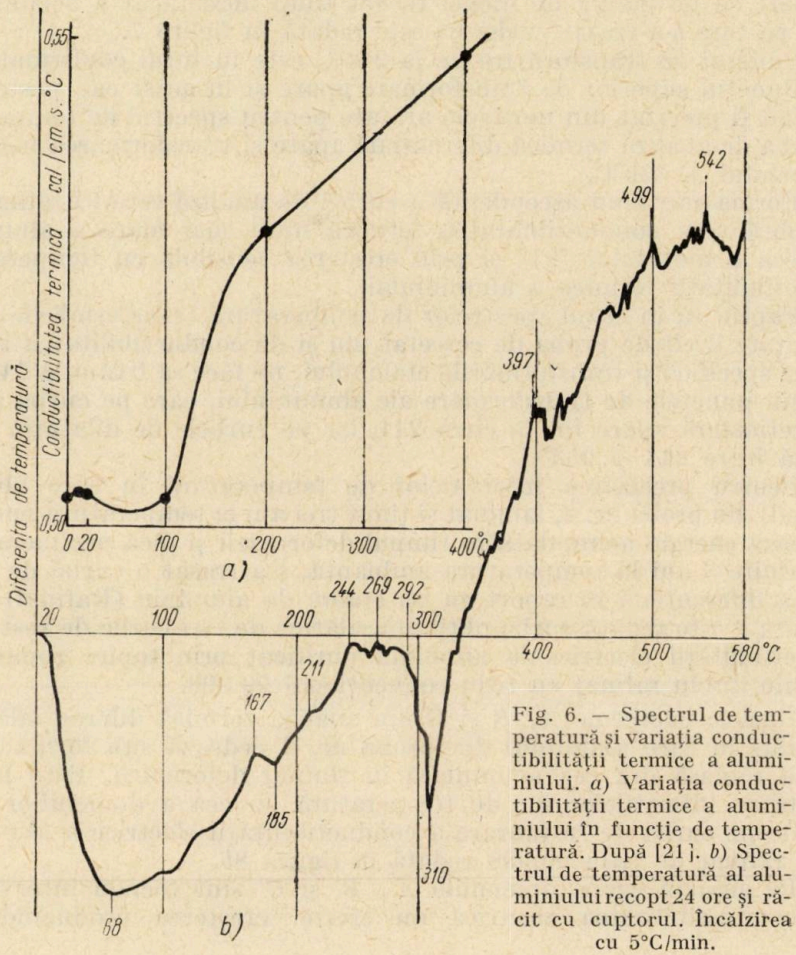



Fig. 6. — Spectrul de temperatură și variația conductibilității termice a aluminiului. *a*) Variația conductibilității termice a aluminiului în funcție de temperatură. După [21]. *b*) Spectrul de temperatură al aluminiului recopt 24 ore și răcit cu cuptorul. Încălzirea cu 5°C/min.

variației conductibilității sale termice în funcție de temperatură [21], adică forma din figura 6*a*.

În realitate spectrul de temperatură al aluminiului recopt fără șocuri termice la 600°C timp de 24 ore și răcit cu cuptorul, are aspectul din figura 6*b*.

Se vede clar că la temperatura de 244°C începe o transformare a aluminiului, transformare care se termină la încălzirea cu 5°C/min la temperatura de 310°C. Mici anomalii datorite probabil recoacerii insuficiente apar de la 167°C.

Recoacerea insuficientă, care așa cum s-a văzut la studiul dilatației lasă structura aluminiului instabilă mai ales la temperaturi mai ridicate, face imposibilă precizarea transformării subalotropice a aluminiului care apare la circa 515°C în dilatația reticulară.

Schimbarea totală de pantă a curbei după 499°C arată că este vorba de o temperatură superioară acesteia. Analiza termică diferențială uzuală în raport cu un etalon de nichel recopt timp îndelungat a aceluiași aluminiu pe care s-a trasat curba 6*b* este redată în figura 7.

Punctul de transformare de la 244°C este în totul confirmat.

Punctul superior de transformare apare și în acest caz peste 500°C neputînd fi precizat din motivele arătate pentru spectrul de temperatură. Pe curba de analiză termică diferențială apare și transformarea magnetică a nichelului la 330°C.

Forma continuu ascendentă a curbei de analiză termică diferențială se explică prin conductibilitatea termică mult mai mare a aluminiului decît cea a nichelului [21] și prin creșterea sensibilă cu temperatura a conductibilității termice a aluminiului.

Faptul că în cazul spectrelor de temperatură transformările nu sînt influențate decît de proba de cercetat, nu și de conductibilitatea termică, căldura specifică și transformările etalonului, ne face să fixăm la $244 \pm 5$°C, unul din punctele de transformare ale aluminiului, care pe curba de dilatație reticulară apare tot la circa 244, iar pe curbele de dilatație globală variază între 244 și 253°C.

Pentru precizarea intervalelor de temperatură în care aluminiul (Rafinal) din proba nr. 2, laminat și ținut trei ani la temperatura ambiantă, eliberează energia acumulată în timpul deformării și încă neeliberată prin îmbătrînire 3 ani la temperatura ambiantă, s-a trasat o curbă de analiză termică diferențială în raport cu un etalon de aluminiu (Rafinal) recopt. În figura 8 este redată curba obținută, alături de trei curbe de restaurarea conductibilității electrice la aluminiu purificat prin topire zonară și la aluminiu dublu rafinat cu titlu convențional 99,998.

Buclele exoterme *A*, *B* și *C* din analiza termică diferențială indică domeniile în care aluminiul din proba nr. 2 cedează sub formă termică energia rămasă din cea acumulată în timpul deformării. Este frapantă identitatea intervalelor lor de temperatură cu cea a domeniilor *A'*, *B'* și *C'* de pe curba de restaurare a conductibilității electrice a aluminiului dublu rafinat de titlu 99,998 redată în figura 8*b*.

Pe această curbă domeniile *A'*, *B'* și *C'* sînt tocmai intervalele în care conductibilitatea electrică nu crește, creșterea producîndu-se în

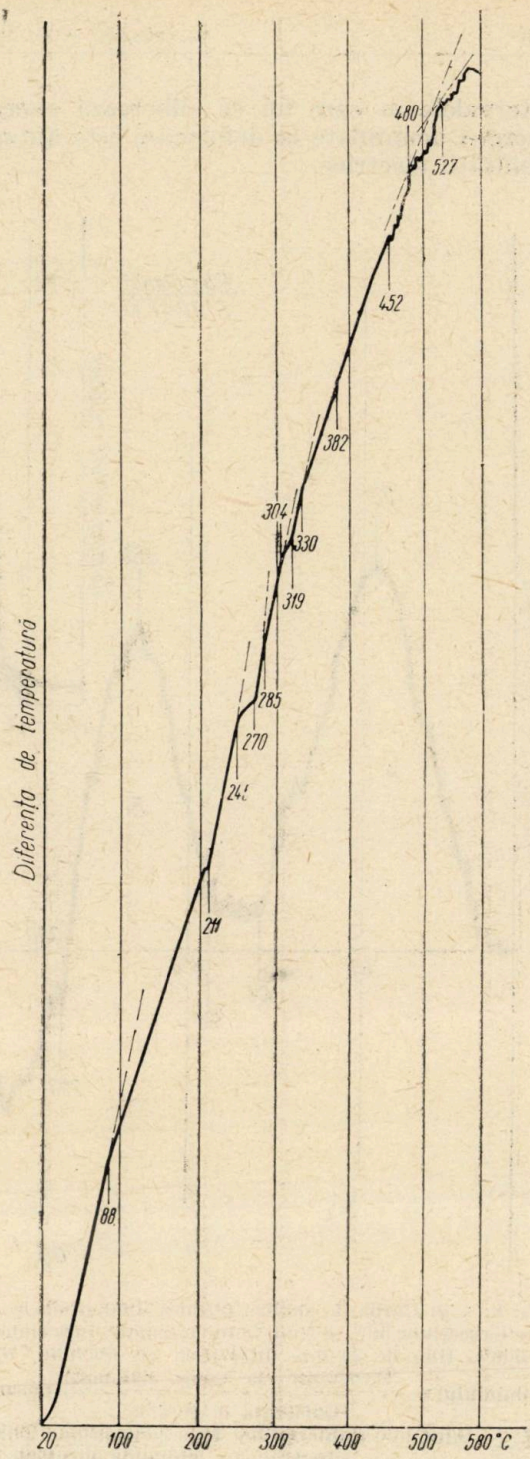



Fig. 7. — Curba de analiză termică diferențială a aluminiului recopt. Încălzire cu 5°C/min., etalon de nichel.

intervalele în care nu se eliberează energia acumulată. Deci eliberarea energiei acumulate la deformare este antagonistă, cu restaurarea conductibilității electrice.

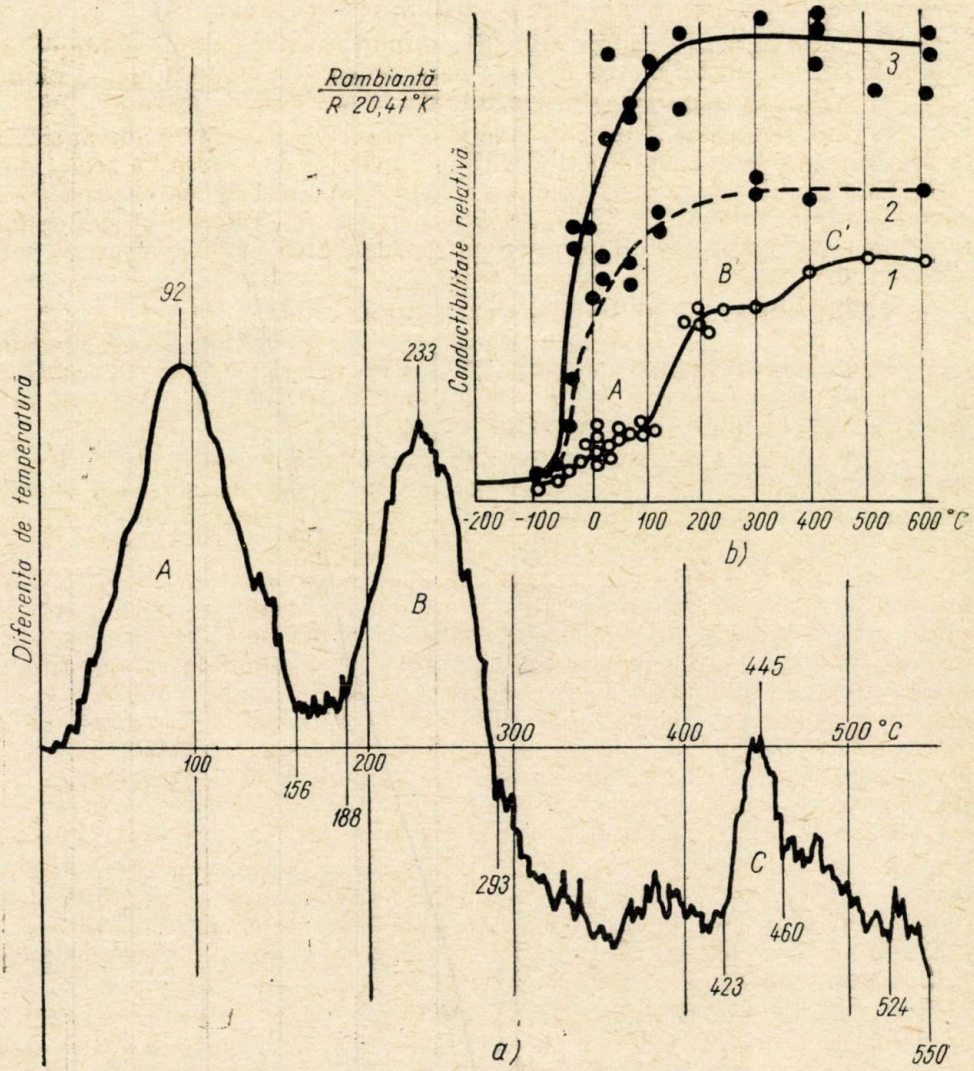



Fig. 8. — *a*) Curba de analiză termică diferențială a „Rafinalului" ($99{,}999_9$) laminat cu reducere de secțiune 50 % și ținut 3 ani la temperatura camerei, în raport cu același „Rafinal" recopt la 600°C timp de 24 ore. Încălzirea cu 5°C/min. *b*) Conductibilitatea electrică relativă a aluminiului $= \frac{\text{Rezistența la temp. ambiantă}}{\text{Rezistența la 20,41°K}}$ măsurată după recoaceri de cîte 4 zile. După [1]. *1* — Aluminiu dublu rafinat titlu convențional 99,998 ; *2* — aluminiu purificat zonar cu 3 treceri ; *3* — aluminiu purificat zonar cu 9 treceri.

Dacă ne referim la *stabilizarea structurală* redată pentru proba nr. 2 pe curbele de dilatație din figura 2 se constată că aceasta nu are maxime care să coincidă cu eliminarea energiei acumulate, ci din contră se plasează mai ales după această eliminare. Mica eliminare de energie acumulată corespunzătoare buclei *C* nu pare a juca un rol însemnat.

Rezultă că perioadele de eliberare importantă de energie acumulată, sînt perioade de instabilitate în care neregularitățile structurale se reduc mai încet, iar restaurarea conductibilității electrice stagnează.

Ținînd seamă de faptul că recristalizarea este însoțită de punerea în libertate a energiei acumulate în timpul ecruisării, rezultă că recristalizarea este simultană cu această eliberare, în timp ce stabilizarea structurii cu micșorarea volumului neregularităților structurale este un proces endoterm, în mare parte posterior ei. Se naște întrebarea unde se situează sub acest raport fenomenul de poligonizare?

Ținînd seama de faptul că poligonizarea are loc, așa cum precizează G. Chaudron [4] *), la stări de ecruisaj slab, sîntem tentați să credem că poligonizarea este un fenomen de *stabilizare structurală* nelegat de eliberarea energiei acumulate în timpul ecruisării, ci numai de existența unui anumit volum de neregularități structurale.

Faptul că aluminiul în lame sub o anumită grosime nu recristalizează și nici nu-i cresc domeniile în timpul recoacerii chiar la 600°C, așa cum a arătat O. Dimitrov [3], [4], pare a fi legat de o *stabilizare structurală* fără recristalizare și fără poligonizare.

Socotind că recristalizarea se produce sub acțiunea energiei acumulate la un moment dat într-un bloc al materialului ecruisat, trebuie să admitem că această energie se transmite la limitele blocului. În consecință, într-o secțiune subțire o parte din această energie va determina rearanjarea atomilor, fără recristalizarea către suprafețele șlefuite ale ei, unde acomodarea geometrică este mai ușoară, iar o altă parte din energie către limita de contact a blocului cu blocurile vecine, unde acomodarea geometrică este mai grea și energia necesară pe unitatea de suprafață mai mare.

Sub o anumită grosime a lamei de aluminiu energia rămasă după consumarea celei necesare acomodării geometrice a atomilor către suprafețele lustruite devine prea mică pentru a acționa asupra limitei dintre bloc și blocurile vecine și deci recristalizarea nu se mai produce, dar *stabilizarea structurală* fără recristalizare, cu acomodare geometrică la suprafața externă a blocului a avut loc.

Cu cît aluminiul va fi mai pur cu atît energia necesară rearanjării atomilor la suprafața externă va fi mai mică, și deci disponibilul pentru limita dintre blocuri va fi mai mare. Pe de altă parte, și energia necesară pe unitatea de suprafață a limitelor dintre blocuri pentru deplasarea lor este și ea mai mică și deci recristalizarea va avea loc și la secțiuni mai subțiri decît în cazul aluminiului mai impur. Este credem o ipoteză plauzibilă.

*) p. 198.

## V. CONCLUZII

Din toate cele ce preced se pot trage cîteva concluzii mai importante :

— Aluminiul prezintă în dilatația reticulară trei domenii de schimbare a coeficientului de dilatație reticulară.

Aceste domenii se situează : între —180 și —30°C ; între 220 și 280°C ; între 475 și 560°C.

— Cercetarea pe alte căi indică probabilitatea ca aceste domenii să se restrîngă la adevărate puncte de *transformare subalotropică* [13] în cazul unor recoaceri foarte îndelungate ale aluminiului. Domeniul dintre 220 și 280°C se restrînge chiar pe baza studiului de față la punctul de transformare subalotropică de la 244 $\pm$ 5°C.

Punctele corespunzătoare celorlalte două domenii pot fi deocamdată socotite la —155 și la 515°C.

*Stabilizarea structurală*, înțeleasă în sensul reducerii volumului neregularităților structurale și al ajungerii la cicluri de *dilatație globală* identice între ele și fără contracții permanente, este un fenomen cel puțin în parte distinct de cel de recristalizare.

*Poligonizarea* este probabil un aspect al stabilizării structurale.

— Faptul că foițele de aluminiu nu mai recristalizează sub o anumită grosime, funcție de puritate, se explică printr-o stabilizare structurală, asociată cu un consum al energiei acumulate la ecruisare într-un proces de rearanjare atomică pe suprafețele foiței.

— Cu toate că poligonizarea este o stare stabilă obținută prin recoacere, șocuri termice cu treceri peste punctele de transformare subalotropică pot introduce noi neregularități structurale, care pot fi urmate, dacă nu depășesc un anumit quantum, tot de poligonizare, sau dacă s-a introdus un volum mare de domenii de neregularități structurale pot fi urmate de recristalizare.

Aceasta este în acord cu vederile exprimate de J. Talbot [4] și explică și unele constatări făcute de M. Crussard [10] care tindeau spre concluzia că poligonizarea este un stadiu al recristalizării, ceea ce nu mai apare verosimil.

— Se evidențiază, în lumina constatărilor din lucrarea de față, necesitatea unor noi și sistematice cercetări asupra aluminiului de diferite purități și asupra monocristalelor.

Se pot sconta rezultate, care să ducă la clarificarea multor probleme ce se pun în legătură cu recoacerea și a altor metale.

Mijloacele de investigație utilizate în această lucrare par a fi indicate, cu unele completări, și în cercetările viitoare.

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI
Laboratorul de cristalografie și mineralogie și Laboratorul de metalurgie fizică

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE AL ACADEMIEI R.P.R.

*Primită la redacție la data de 26 decembrie 1962*

# НОВЫЕ ДАННЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО АЛЮМИНИЯ

## РЕЗЮМЕ

На основе проведенных исследований авторы приходят к определенным выводам относительно явлений, происходящих при отжиге после наклепа. Наиболее значительными из них являются следующие:

— В связи с расширением кристаллической решетки алюминия наблюдаются три области изменения температурного коэффициента вариаций параметров кристаллической решетки. Эти области расположены: между — 180° и —30°С, между 220° и 280°С и между 475 и 560°С.

— Исследования, проведенные другими методами, указывают на возможность сужения этих областей до настоящих точек, „субаллотропического превращения" [13] в случае очень продолжительного отжига алюминия. Область между 220 и 280°С сужается даже в излагаемом исследовании до точки субаллотропического превращения при 244° ± 5°С.

Точки, соответствующие другим двум областям, могут быть пока расположены при —155°С и при 515°С.

— „*Структурное упрочнение*" в смысле уменьшения объема структурных дефектов и достижения циклов „общего расширения", тождественных между собой и без постоянных контракций, является обособленным явлением перекристаллизации.

— „Полигонизация" является видом „структурного упрочнения".

— Тот факт, что алюминиевая фольга не перекристаллизуется ниже определенной толщины, в зависимости от чистоты металла, объясняется структурным упрочнением, связанным с расходом энергии, аккумулированной при наклепе для перестановки атомов на поверхности фольги.

— Несмотря на то, что полигонизация является стабильным состоянием, полученным путем отжига, термические удары с переходами через точки субаллотропического превращения могут внести новые структурные дефекты, которые, если их число не превышает определенного предела, могут привести также к полигонизации. Если же был внесен слишком большой объем структурных дефектов, они могут привести к перекристаллизации.

Вышесказанное согласуется с мнениями Ж. Талбота [4] и объясняет некоторые явления, наблюдаемые М. Крюссаром [10], который все же был склонен к выводу, что полигонизация является стадией перекристаллизаций, что не кажется правдоподобным.

В свете наблюдений и выводов, изложенных в настоящей работе, необходимо провести новые и систематические исследования алюминия различных степеней чистоты и его монокристаллов.

Можно предполагать, что полученные при этом результаты позволят выяснить многие вопросы, связанные с отжигом и других металлов.

Представляется, что использованные в настоящей работе методы исследования, с некоторыми дополнениями, являются наилучшими для продолжения работ в этом направлении.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

*Вкладка 1*

Рис. А. — Изменение параметра $a$ кристаллической решетки алюминия в зависимости от температуры (расширение кристаллической решетки). ● по [20] до 25°С; по [17] свыше 300°С; ○ по [15]; ● по [16] и [18].

Рис. В. — Изменение дополнительного удельного электросопротивления, полученного при наклепе аллюминия, очищенного зонной плавкой (примеси — 10 ч.н.м.) на протяжении изохронного отжига продолжительностью 100 часов при различных температурах. По [3].

Рис. С. — Изменение сопротивления на разрыв ($\sigma_r$) и пластичности ($\delta$ — %) в зависимости от температуры отжига для предварительно деформированного ($\Delta_s$ = 93,61 %) алюминия чистоты 99,55 %. По [23].

Рис. D. — Кривая отжига для монокристаллов. Изменение предела упругости с температурой отжига продолжительностью 30 мин. По [10].

Рис. 1. — Абсолютное расширение образца № 1 из «Рафинала» условной чистоты $99{,}999_3$, расплавленного и охлажденного в печи. Образец длины 21,6 мм, нагрев по 3°С/мин, охлаждение в печи, оптическая запись. Кривая 1 — первый цикл расширения. Кривая 2 — второй цикл расширения. Кривая 3 — третий цикл расширения.

Рис. 2. — Абсолютное расширение образца № 2 из «Рафинала», холоднопрокатанного в виде пластинки со степенью обжатия 50 %, после трех лет лежания. Образец длины 22 мм, нагрев по 3°С/мин, охлаждение в печи, оптическая запись. Кривая 1 — первый цикл. Кривая 2 — второй цикл. Кривая 3 — третий цикл.

Рис. 3. — Абсолютное расширение образца № 3 из «Рафинала» идентичного происхождения с образцом № 2, после 40-часового отжига при 580 ± 10°С, т.е. после многочисленных изменений температур приблизительно на 20°С. Образец длины 22 мм, нагрев по 3°С/мин, охлаждение в печи, оптическая запись.

Рис. 4. — Абсолютное расширение образца № 4 из «Рафинала» того же происхождения как и образец № 3, но удлиненного растяжением приблизительно на 2 %. Образец длины 22 мм, нагрев по 3°С/мин, охлаждение в печи, оптическая запись.

Рис. 5. — Схема установки для записи температурных спектров: *1* — образец; *2* — спай на образце дифференциальной термопары; *3* — спай в вакууме дифференциальной термопары; *4* — провода, связывающие дифференциальную термопару с зеркальным гальванометром установки для записи; *5* — трубка, расположенная в печи, в которой создается вакуум; *6* — спаи термопары, с помощью которой измеряется температура образца и проводятся наблюдения за нагревом.

Рис. 6. — Температурный спектр и изменение теплопроводности алюминия.

Рис. 6 *а*. — Изменение теплопроводности алюминия в зависимости от температуры. По [21].

Рис. 6 *в*. — Температурный спектр отожженного 24 часа и охлажденного в печи алюминия. Нагрев по 5°С/мин.

Рис. 7. — Кривая термодифференциального анализа отожженного алюминия. Нагрев по 5°С/мин, никелевый эталон.

Рис. 8*а*. — Кривая термодифференциального анализа «Рафинала» ($99{,}999_3$), холоднопрокатанного при степени обжатия 50 % и выдержанного 3 года при комнатной температуре, в сравнении с тем же «Рафиналом», отожженным 24 часа при 600°С. Нагрев по 5°С/мин.

Рис. 8 *b*. — Относительная водопроводность алюминия как отношение сопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при 20,41°К, измеренная после 4-дневного отжига. По [1].

*1* — Дважды рафинированный алюминий условной чистоты 99,998.
*2* — Очищенный зонной плавкой алюминий после 3 проходов.
*3* — Очищенный зонной плавкой алюминий после 9 проходов.

# OBSERVATIONS SUR L'ALUMINIUM


## RÉSUMÉ

Les auteurs sont parvenus à des conclusions qui intéressent les phénomènes de recuit après écrouissage. Parmi ces conclusions, nous devons remarquer les suivantes.

— L'aluminium présente dans sa dilatation réticulaire trois domaines de changement du coefficient de dilatation.

Ces domaines sont situés entre — 180° et —30°C ; entre 220° et 280°C ; entre 475° et 560°C.

— L'étude par d'autres méthodes indique la probabilité que ces domaines se restreignent à de véritables points de « transformation sous-allotropique » [13], dans le cas des recuits très prolongés de l'aluminium. Le domaine situé entre 220° et 280°C se restreint, en vertu de la présente étude, au point de transformation sous-allotropique situé à 244° $\pm$ 5°C.

Les points qui correspondent aux deux autres domaines peuvent être situés d'une manière provisoire à — 155°C et à 515°C.

— « *La stabilisation structurale* », au sens de la réduction du volume des irrégularités structurales et de l'aboutissement à des cycles de « dilatation globale », identiques entre eux et sans contractions permanentes, est un phénomène distinct de la recristallisation.

— La « polygonisation » est un aspect de la « stabilisation structurale ».

— Le fait que les feuilles d'aluminium très minces ne recristallisent plus en dessous d'une certaine épaisseur, fonction de pureté, s'explique par une stabilisation structurale associée à une consommation de l'énergie accumulée à l'écrouissage dans un processus de réarrangement atomique sur les surfaces de la feuille mince.

— Bien que la polygonisation soit un état stable obtenu par recuit, les chocs thermiques, avec passages par-dessus les points de transformation sous-allotropique, peuvent introduire de nouvelles irrégularités structurales, pouvant être suivies, si elles ne dépassent pas un certain quantum, encore de polygonisation, ou, si on a introduit un grand volume de domaines d'irrégularités structurales, elles peuvent être suivies de recristallisation.

Cela est d'accord avec les vues exprimées par J. Talbot [4] et explique aussi certaines constatations de Crussard [10] qui tendaient vers la conclusion que la polygonisation est un stade de la recristallisation, ce qui n'apparaît plus vraisemblable.

— Les constatations du présent travail mettent en lumière la nécessité de recherches nouvelles et systématiques concernant l'aluminium de différentes puretés, et les monocristaux.

On peut escompter des résultats qui élucideront de nombreux problèmes également rattachés au recuit d'autres métaux.

Les moyens d'investigation utilisés dans ce travail paraissent aussi indiqués, avec des compléments, pour les futures recherches.

## EXPLICATION DES FIGURES

*Planche I*

Fig. *A*. — Variation du paramètre *a* du réseau de l'aluminium en fonction de la température (dilatation réticulaire).

● D'après [20] jusqu'à 25°C.
● D'après [17] au-dessus de 300°C.
○ D'après [15].
● D'après [16] et [18].

Fig. *B*. — Evolution de l'excès de résistivité électrique résultant de l'écrouissage de l'aluminium purifié par zone fondue (10 p.p.m. d'impuretés) au cours de recuits isochrones de 100 heures à différentes températures (D'après [3]).

Fig. *C*. — Variation de la résistance à l'allongement ($\sigma_r$) et de la plasticité ($\delta\%$), en fonction de la température de recuit, pour l'aluminium à 99,55 % d'Al préalablement déformé et ayant $\Delta_s = 93{,}61\,\%$. D'après [23].

Fig. *D*. — Courbe de recuit de monocristaux d'aluminium. Variation de la limite élastique avec la température de recuit pendant 30 minutes. D'après [10].

Fig. 1. — Dilatation absolue de l'échantillon n° 1 de « Rafinal » d'un titre conventionnel de $99{,}999_3$ fondu et refroidi avec le four. Echantillon de 21,6 mm de longueur, chauffage à raison de 3°C par minute, refroidissement avec le four, enregistrement optique.

Courbe *1*. — Premier cycle de dilatation.
Courbe *2*. — Second cycle de dilatation.
Courbe *3*. — Troisième cycle de dilatation.

Fig. 2. — Dilatation absolue de l'échantillon n° 2 de « Rafinal », laminé en forme de plaque, à froid, avec réduction de 50 % et conservé trois ans. Echantillon de 22 mm de longueur, chauffage à raison de 3°C par minute, refroidissement avec le four, enregistrement optique.

Courbe *1*. — Premier cycle.
Courbe *2*. — Second cycle.
Courbe *3*. — Troisième cycle.

Fig. 3. — Dilatation absolue de l'échantillon n° 3 de « Rafinal » provenant d'un échantillon identique à l'échantillon n° 2 et recuit 40 heures à 580 $\pm$ 10°C, donc avec des changements multiples de température d'environ 20°C. Echantillon de 22 mm de longueur, chauffage à raison de 3°C par minute, refroidissement avec le four, enregistrement optique.

Fig. 4. — Dilatation absolue de l'échantillon n° 4 de « Rafinal » provenant d'un échantillon identique à l'échantillon n° 3, allongé d'environ 2 % par traction. Echantillon d'une longueur de 22 mm, chauffage à raison de 3°C par minute, refroidissement avec le four, enregistrement optique.

Fig. 5. — Schéma du montage pour l'enregistrement des spectres de température. *1*. Echantillon ; *2*. soudure provenant de l'échantillon du couple thermo-électrique différentiel ; *3*. soudure dans le vide du couple thermo-électrique différentiel ; *4*. fils qui relient le couple thermo-électrique différentiel au galvanomètre à miroir du dispositif enregistreur ; *5*. tube dans lequel on fait le vide, placé dans le four ; *6*. soudures du couple thermo-électrique destiné à mesurer la température de l'échantillon, et qui permet de suivre le chauffage.

Fig. 6. — Spectre de température et variation de la conductibilité thermique de l'aluminium.

Fig. 6*a*. — Variation de la conductibilité thermique de l'aluminium en fonction de la température. D'après [21].

Fig. 6*b*. — Spectre de température de l'aluminium recuit 24 heures et refroidi avec le four. Chauffage à raison de 5°C par minute.

Fig. 7. — Courbe d'analyse thermique différentielle de l'aluminium recuit. Chauffage à raison de 5°C par minute, étalon de nickel.

Fig. 8*a*. — Courbe d'analyse thermique différentielle du « Rafinal » ($99{,}999_3$) laminé avec une réduction de section de 50 % et conservé 3 ans à la température de la chambre, comparé au même « Rafinal » recuit à 600°C pendant 24 heures. Chauffage à raison de 5°C par minuet.

Fig. 8*b*. — Conductibilité électrique relative de l'aluminium $= \dfrac{\text{Résistance à la température ambiante}}{\text{Résistance à 20,41°K}}$, mesurée après des recuits de 4 jours. D'après [1].

*1.* Aluminium doublement raffiné, titre conventionnel 99,998.
*2.* Aluminium purifié par zone fondue, 3 passages.
*3.* Aluminium purifié par zone fondue, 9 passages.

## BIBLIOGRAFIE


1. P. ALBERT, O. DIMITROV, L. HERICY, Rev. Mét., **12**, 931 (1957).
2. O. DIMITROV, P. ALBERT, Mém. Sci. Rev. Mét., 491 (1959).
3. O. DIMITROV, Mém. Sci. Rev. Mét., 787, 852 (1960).
4. *** *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté.* Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 12—14 octobre 1959 (1960).
5. H. CARPENTER, C. ELAM, J. Inst. Metals, **24**, 83 (1920).
6. A. VAN ARKEL, *Congrès des Mines et de Métallurgie.* Paris, Ed. Rev. Mét., 426 (1933.
7. W. G. BURGERS, *Rekristallisation verformter Zustand und Erholung.* Akad. Verlagsges. Leipzig (1941).
8. G. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., **145** A, 302 (1934).
9. H. CARPENTER, C. ELAM, Proc. Roy. Soc., **100**, 329 (1921).
10. M. CRUSSARD, Rev. Mét., **41**, *4*, 111 ; 41, *5*, 133 (1944).
11. O. DIMITROV, C. R. Acad. Sci., **247**, 2355 (1958).
12. H. LATIERE, R. MICHAUD, Mém. Sci. Rev. Mét., 161 (1960).
13. O. BOLGIU, M. BOLGIU, St. cerc. metalurg., VII, *1*, 7 (1962) ; Rev. Roumaine de Métallurgie, VII, *2*, 169 (1962).
14. M. STRAUMANIS, A. IRVINS, Z. anorg. Chem., **283**, 175 (1938).
15. A. J. C. WILSON, Proc. Phys. Soc., **53**, 235 (1941) ; 54, 487 (1942).
16. W. HUME-ROTHERY, D. I. STRAWBRIDGE, J. Sci. Instrum., **24**, 89 (1947).
17. E. C. ELHWOOD, J. M. SILCOCK, J. Inst. Met., **74**, 457, 721 (1948).
18. W. HUME-ROTHERY, T. H. BOULTBEE, Phil. Mag., **40**, 71 (1949).
19. A. KOCHANOVSKA, Physica, **15**, 191 (1949).
20. R. F. FIGGGINS, G. O. JONES, D. P. RILEY, Phil. Mag., (8), **1**, 747 (1956).
21. M. P. SLAVINSKI, *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor.* Ed. tehnică, București, 1955.
22. W. B. PEARSON, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys.* Pergamon Press, Londra, New York, Paris, Los Angelos, 1958.
23. T. DULĂMIȚĂ, Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice, București, seria tehnică, *57—58*, 87 (1958).
24. M. PROTOPOPESCU, Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice, București, seria tehnică, *57—58*, 295 (1958).
25. C. NIX, D. MACNAIR, Phys. Rev., **60**, 597 (1941).
26. H. ESSER, H. ENSTERBROCK, Arch. Eisenhüttenwesen, **14**, 341 (1941).
27. I. W. RICHARDS, Trans. Amer. Soc. Met., **30**, 326 (1942).
28. G. BRUNI., Alluminio, **11**, 134 (1942).
29. P. HIDNERT, H. S. KRIDER, J. Res. Mat. Bur. Stand., **48**, 209 (1952).
30. M. BOLGIU, Rev. de Métallurgie, **III**, *2*, 113 (1958).

# UNELE ASPECTE ALE FOLOSIRII GAZULUI METAN ÎN PROCESUL DE REDUCERE

DE

M. ISPAS, L. DUMITRU şi E. SEGAL

Cocsul metalurgic, materie primă foarte preţioasă în procesul de furnal, stă la baza procesului de combustie, ia parte activă în procesele de reducere (mai ales la temperaturi ce depăşesc 1 000°C cînd se produce reacţia sa de gazeificare) şi menţine o mai bună permeabilitate a coloanei de materiale din încărcătură.

Deşi cocsul este foarte preţios, procesul de furnal, impune folosirea sa în condiţii cu totul neavantajoase. Este bine să menţionăm în acest sens faptul că pentru desfăşurarea reacţiilor stoechiometrice de reducere se produce în furnale o cantitate de oxid de carbon de 4 ori mai mare decît cea necesară procesului. În plus, faţă de secţiunea pe diferitele nivele ale furnalului, gazul în sine se repartizează foarte nerațional. Pentru îmbunătăţirea indicilor din furnale este necesară folosirea unor materii prime cu caracteristici fizice şi chimice cît mai constante [1].

Mijloacele suplimentare pentru accelerarea şi îmbunătăţirea mersului furnalului constă în îmbogăţirea aerului cu oxigen, umidificarea şi mărirea temperaturii aerului insuflat, folosirea de aglomerat, fondant şi autofondant etc.

Participarea inertă a cocsului, din punct de vedere chimic, în perioada coborîrii pe cuvă alături de minereu şi fondanţi pînă la nivele de temperaturi la care începe să reacţioneze adică în jurul a 1 000°C reclamă o reverificare a consideraţiilor privind folosirea cocsului în cantităţi care depăşesc necesarul reducerii FeO la fier metalic.

Susţinerea celor de mai sus sînt determinate de considerente privind gradul de utilizare a gazului ascendent necesar reducerii minereului care influenţează în mare măsură şi asupra randamentului termic al furnalului. De asemenea, această utilizare a gazului rezultat din reacţia dintre cocs şi aerul cald insuflat este în funcţie de contactul dintre gaz şi încărcătură. Se poate deduce de aici că într-adevăr prezenţa carbonului pînă la

temperatura de reacţie proprie menţionată, poate fi în parte o piedică în buna desfăşurare a proceselor. Este cunoscut faptul că prezenţa oxidului de carbon şi mai ales a hidrogenului provoacă pe coloană procesele de bază a reducerii în prezenţa fazei solide.

Studierea vitezei gazelor şi a repartiţiei acestora pe diferitele nivele ale furnalului a constituit o preocupare intensă [2] pentru a clarifica o serie de fenomene încă necunoscute specialiştilor.

Continua descreştere a rezervelor de cărbuni susceptibili pentru a fi transformaţi în cocs metalurgic a dus la căutarea unor surse energetice şi chimice mai abundente şi mai economice.

Interesul cercetătorilor s-a îndreptat în ultimul timp mai ales înspre combustibili gazoşi uşor accesibili şi de mare eficacitate.

În acest sens pe primul plan a figurat şi continuă să figureze gazul metan, mai ales pentru acele ţări unde aceste rezerve sînt abundente.

Reacţiile chimice eterogene importante care rezultă la reducerea oxizilor de fier şi care se încadrează în limitele valorilor teoretice sînt următoarele :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Calculele arată că pentru ambele procese de reducere, sînt necesari 600 $Nm^3$ de gaz pentru tona de fier metalic.

S-a subliniat mai sus rolul major pe care-l are hidrogenul. Gazul metan prin disocierea sa : $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, pune la dispoziţie din abundenţă hidrogenul, element foarte valoros.

Din reacţiile de ardere a gazului metan

$$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2H_2$$

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2$$

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$$

sau din reacţiile de conversie a gazului metan după una din formulele de mai jos

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$$

pe lîngă o serie de subproduşi neimportanţi pentru siderurgie, vor rezulta cantităţi abundente de oxid de carbon şi hidrogen care vor satisface în primul rînd reacţiile de reducere a oxizilor de fier [3].

Este cunoscut faptul că gazul metan a fost folosit în procesele siderurgice cu cinci decenii în urmă la elaborarea oţelului [4], [5].

Experienţele de laborator privind folosirea gazului metan sînt şi ele vechi [4], [5], [7].

Concluziile la care se ajunge în urma calculelor termodinamice şi a experienţelor constă în faptul că pe de o parte disocierea metanului desfă-

şurîndu-se endoterm necesită aport de căldură, pe de altă parte procesele de conversie cu oxigen, vaporii de apă sau bioxid de carbon, efectuate în scopul obţinerii produşilor gazoşi de reducere necesită temperaturi peste 900°C [4], [5], [6].

Cîteva date privind variaţia energiei libere ($\Delta G_T$) calculate *), pentru unele din reacţiile de mai sus sînt prezentate în tabela 1.

*Tabela 1*

**Variaţia energiei libere ($\Delta G_T$) cu temperatura, la 1 atm [*]**

| Reacţia | 298°K | 473°K | 678°K | 873°K | 1073°K | 1273°K | 1473°K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4 + 1/2O_2 + CO + 2H_2$ | −20,7 | −28,1 | −37,2 | −47,0 | −55,2 | −64,7 | −73,6 |
| $CH_4 + O_2 + CH_2 + H_2$ | −68,6 | −69,8 | −71,1 | −71,9 | −61,7 | −63,9 | −75,5 |
| $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ | −191,4 | −191,8 | −192,3 | −192,7 | −188,2 | −189,0 | −188,2 |

[*] M. Constantinescu, Raport de activitate 1953., Acad. R.P.R. Colectiv chimie industrială

Astfel din datele tabelei 1 rezultă condiţiile desfăşurării reacţiilor de mai sus.

Pornind de la consideraţiile de mai sus s-au iniţiat şi la noi în ţară o serie de lucrări experimentale cu rezultate pozitive [5], [7]. Ulterior s-a aplicat cu bune rezultate în industrie folosirea gazului metan [8].

În lucrarea de faţă s-a căutat a se calcula constanta de echilibru pentru o serie de reacţii mai importante care intervin în procesele de reducere a minereurilor de fier.

Astfel au fost luate în seamă formulele stoechiometrice pentru condiţiile oxizilor puri [9], [10], [11];

$$3Fe_2O_3 + CH_4 = 2Fe_3O_4 + CO + 2H_2$$
$$Fe_3O_4 + CH_4 = 3FeO + CO + 2H_2$$
$$FeO + CH_4 = Fe + CO + 2H_2$$
$$Fe_3O_4 + 4CH_4 = 3Fe + {}_4CO + 8H_2$$

În procesele de mai sus rolul predominant îl are temperatura.

În condiţiile unor presiuni scăzute, aşa cum acestea se desfăşoară în realitate, în aceste reacţii, activităţile corpurilor gazoase pot fi înlocuite cu presiunile parţiale, iar cele ale fazelor solide cu unitatea.

Constanta reacţiilor de mai sus devine

$$K_p = \frac{P_{CO}\, P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

Pentru aflarea dependenţei dintre constanta de echilibru şi temperatură s-a folosit cunoscuta formulă

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int \Delta C_p\, dT + I \qquad (1)$$

*) M. Constantinescu, *Producerea acetilenei prin oxidarea parţială a metanului în arzătoare de suprafaţă*. Raport de activitate, 1953, Acad. R.P.R., Colectiv chimie industrială.

în care : $H_0$ reprezintă constanta de integrare din formula lui Kirchoff :

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p \, dT,$$

$R$ — constanta gazelor,
$\Delta C_p$ — variația stoechiometrică a capacităților calorifice,
$I$ — o constantă de integrare.

Trecînd la logaritmi zecimali și exprimînd capacitățile calorifice prin formula de tipul

$$C_p = a + bT; \; Cp = a + bT + \frac{c'^{*)}}{T^2},$$

se obține

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta a}{0{,}1987} \log T + \frac{\Delta b T}{9{,}150} + \frac{\Delta c'}{9{,}150} \frac{1}{T^2}. \qquad (2)$$

Constanta $I'$ poate fi evaluată în modul următor :

$$\Delta F^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \, \Delta S^0_{298},$$

în care : $\Delta H^0_{298}$ și $\Delta S^0_{298}$ reprezintă variația stoechiometrică ale entalpiilor și entropiilor standard care se găsesc tabelate.

Știind că : $\log K_{298} = \dfrac{\Delta F^0_{298}}{4{,}575 \times 298}$,

se introduce această valoare în ecuația (2) și rezolvînd în raport cu $I'$ se obține valoarea constantei de integrare.

Rezultatele calculelor efectuate pentru reacția :

$$3Fe_2O_3 + CH_4 = 2Fe_3O_4 + CO + 2H_2$$

după formula (2) arată astfel :

$$\log K_p = \frac{38857}{4{,}575} \frac{1}{T} + \frac{22{,}34}{1{,}987} \log T - \frac{19{,}18 \times 10^{-3}}{9{,}15} T - \frac{6{,}888.10^{-5}}{9{,}15} - \frac{1}{T^2} - 16{,}84$$

și sînt redate în tabela 2.

*Tabela 2*

| T°K | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| log K | −4,9391 | −1,2367 | +1,3892 | +3,375 | +4,9407 | +6,2147 | +7,2502 |

*) În acest caz aplicînd relația lui Kirchoff rezultă

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H_0 + \Delta a \, 298 + \frac{1}{2} b \times 298^2 - \frac{\Delta c'}{298}$$

Aceeași cale a fost urmată și pentru restul reacțiilor de reducere a oxizilor de fier

$$Fe_3O_4 + CH_4 = 3FeO + CO + 2H_2$$

$$\log K_p = -\frac{66683}{4,575}\frac{1}{T} + \frac{10,85}{1,987}\log T - \frac{23,044}{9,15}10^{-3}T + \frac{7,509.10^{-5}}{9,15}\frac{1}{T^2} + 2,47$$

rezultatul calculului se prezintă în tabela 3.

*Tabela 3*

| T°K | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| log K | −12,9117 | −7,9320 | −4,4025 | −1,7518 | +0,2513 | +2,7551 | +3,0978 |

Pentru reacția: $FeO + CH_4 = Fe + CO + 2H_2$
rezultă formula:

$$\log K_p = \frac{53,993}{4,575}\frac{1}{T} + \frac{5,338}{1,987}\log T - \frac{3,49.10^{-3}}{9,15}T + \frac{0,762.10^{-5}}{9,15}\frac{1}{T^2} + 5,0739$$

cu valorile corespunzătoare în tabela 4.

*Tabela 4*

| T°K | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| log $K_p$ | −11,4335 | −7,3928 | −4,3949 | −2,1702 | −0,4344 | 0,0588 | 2,0993 |

Pentru reacția: $Fe_3O_4 + 4CH_4 = 3Fe + 4CO + 8H_2$
constanta de echilibru are următoarea valoare cifrică:

$$\log K_p = \frac{229,663}{4,575}\frac{1}{T} + \frac{26,864}{1,987}\log T - \frac{33,514.10^{-3}T}{9,15} + \frac{9,795.10^{-5}}{9,15} + 17,745.$$

și se prezintă în tabela 5.

*Tabela 5*

| T°K | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| log $K_p$ | −11,84 | −7,56 | −4,31 | −2,12 | −0,31 | +1,15 | +2,34 |

Ilustrarea grafică a valorilor din tabelă sînt reprezentate în figura 1.

Din analiza curbelor din figură se observă că deasupra temperaturii de 700°K reducerea are loc cu respectarea principiului transformărilor succesive în trepte.

Desfăşurarea reacţiilor de reducere cu gaz metan este cu atît mai intensă cu cît temperatura este mai ridicată şi confirmă regula generală cunoscută privind creşterea gradului de reducere cu creşterea temperaturii.

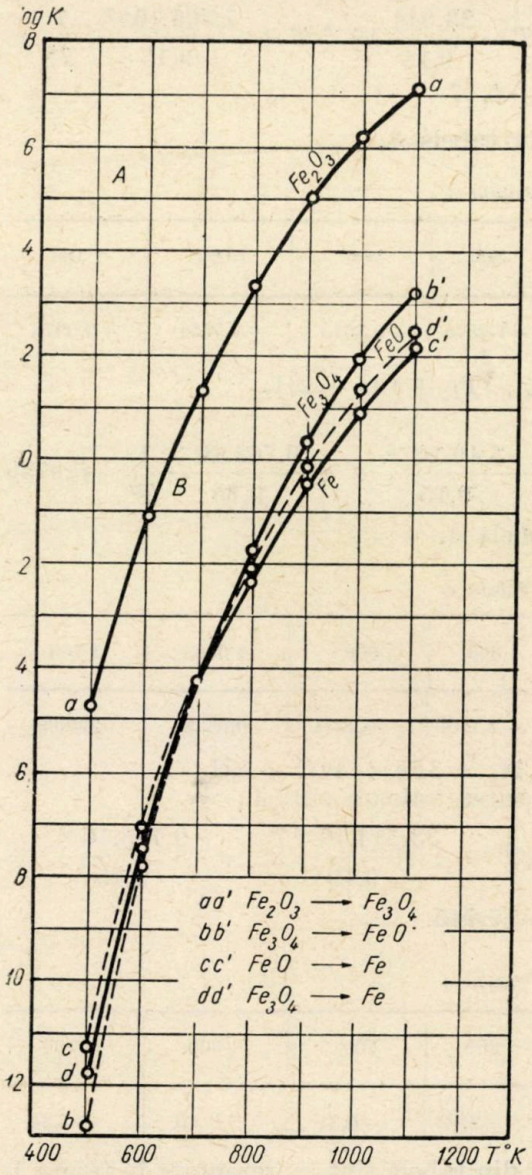



Fig. 1. — Reprezentarea grafică a valorilor numerice din tab. 1, 2, 3 şi 4.
Curba $a'$ — $a$ tab. 1; curba $d'$ — $d$ tab. 3.
Curba $b'$ — $b$ tab. 2; curba $c'$ — $c$ tab. 4.

Apreciem că disocierea metanului este activată de apariţia fierului metalic şi că creşterea gradului de reducere în cele din urmă în condiţiile reducerii cu gaz metan este accelerată mai ales de formarea germenilor de fier ce catalizează reacţia şi a prezenţei hidrogenului de la disocierea gazului metan. Se constată de asemenea deplasarea punctului de invarianţă de la 843 la 700°K. Cu excepţia acestui amănunt situaţia rămîne la fel ca în cazul reducerii cu oxid de carbon sau hidrogen.

Lucrări mai vechi [13] au constatat de asemenea la 683°C efecte ale disocierii metanului avînd un caracter practic. Metanul fiind o hidrocarbură stabilă din seria parafinelor are nevoie pentru reducere din exterior de elemente de accelerare [6]. Disocierea metanului se realizează la temperaturi mai scăzute [14] dar eficacitatea sa este sesizată în condiţiile practice [4], [5] în jurul temperaturii menţionate.

## ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE

Urmărirea procesului reducerii în atmosferă de gaz metan a fost efectuată la o instalaţie termogravimetrică [15].

Materialul supus experimentării a fost alcătuit din: oxizi de fier pur presat cu 2 500—3 000 kg/cm² în pastile de dimensiuni 9,5 × 6,2 mm,

care au servit etalon pentru restul probelor ce au fost experimentate pe minereul natural limonitic.

Se prezintă în continuare pentru pastilele confecționate din oxid de fier pur cîteva curbe de reducere în funcție de temperatură și debit. Pentru toate probele debitul a fost menținut constant și egal cu 40 $cm^3/min$.

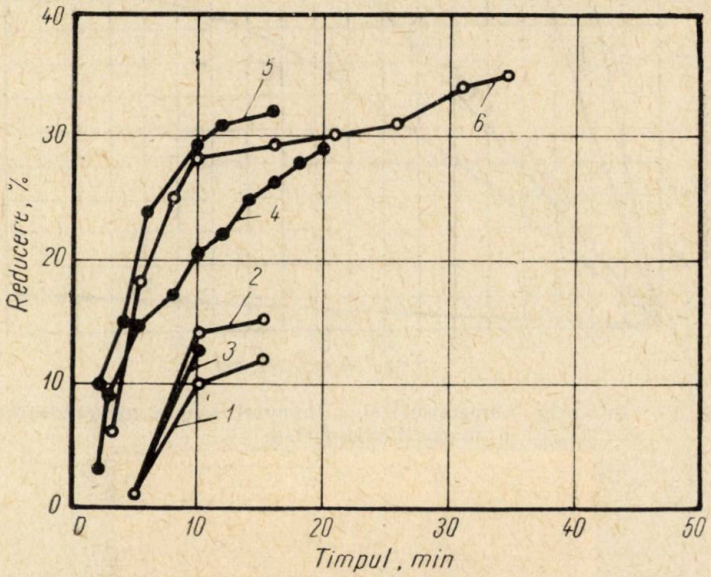



Fig. 2. — Influența temperaturii și a timpului asupra reductibilității oxidului de fier pur. *1*—700°C; *2*—750°C; *3*—800°C; *4*—900°C; *5*—950°C; *6*—1000°C.

Din analiza curbelor de reducere se constată că creșterea temperaturii are o influență pozitivă și în cazul gazului metan. Pînă la 800°C (curbele *1*, *2*, *3*) dezvoltarea procesului are o încetineală, provocată de descompunerea redusă a gazului pînă la această temperatură.

De la 900°C în sus (curbele *4*, *5*) procesul se desfășoară cu o tendință vădită de creștere.

Se observă însă la $t = 1\,000$°C (curba *6*) o încetineală a mersului reducerii, provocat după părerea noastră de începutul unei depuneri intense de funingine rezultate din disocierea gazului metan dar care în parte se elimină fiind antrenat de curentul gazos.

O altă cauză care ar putea încetini la această temperatură pentru o perioadă desfășurarea procesului ar fi începutul proceselor de sinterizare și recristalizare. Cu toate acestea se constată un mers ascendent al curbei și deci o îmbunătățire a procesului în timp.

Gradul de reducere în atmosferă de gaz metan manifestat pe pastile efectuate din oxid de fier ($Fe_2O_3$) pur poate fi comparat din punct de vedere calitativ cu rezultatele unor lucrări similare efectuate pe magnetite și limonite naturale [4].

Pe figura 3 se constată aceeaşi inerţie a gazului pînă la $t = 900°C$.

Experienţele efectuate asupra unui etalon (v. fig. 2) au fost continuate pe un minereu *A*, (v. tab. 6) care prezintă mari posibilităţi din punctul de vedere al reductibilităţii.

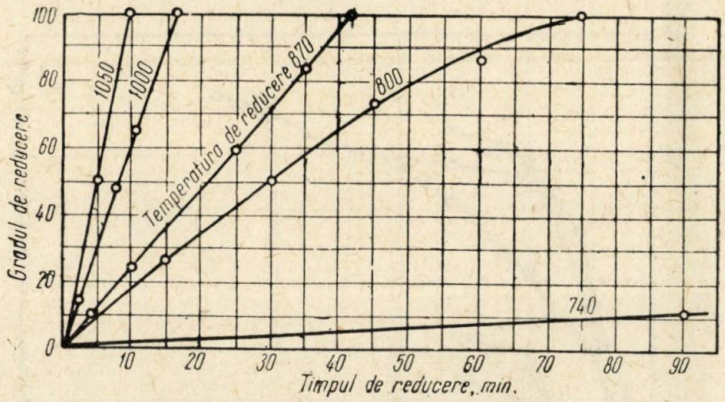



Fig. 3. — Influenţa temperaturii şi a timpului asupra reductibilităţii magnetitei cu metan.

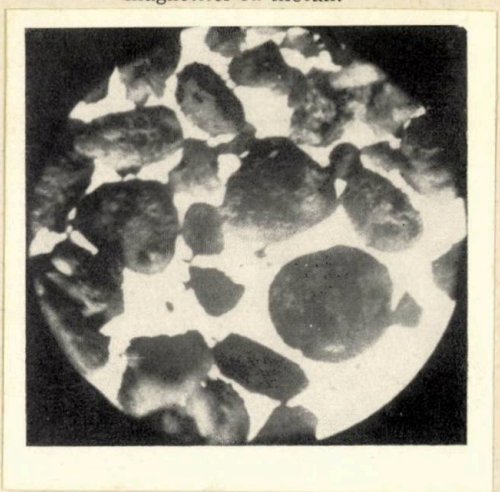


Fig. 4. — Microstructura minereului *A* × 37*.

*Tabela 6*

**Compoziţia minereului A**

| $Fe_2O_3$ | CaO | $SiO_2$ | MgO | $Al_2O_3$ | P | P.C. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 55,49 | 11,44 | 6,90 | 2,0 | 6,75 | 0,76 | 9,2 |

Natura fizică a minereului este formată în cea mai mare parte peste 80% din granule $< \varnothing$ 1—2 mm. Grăuntele, la microscop prezintă forme

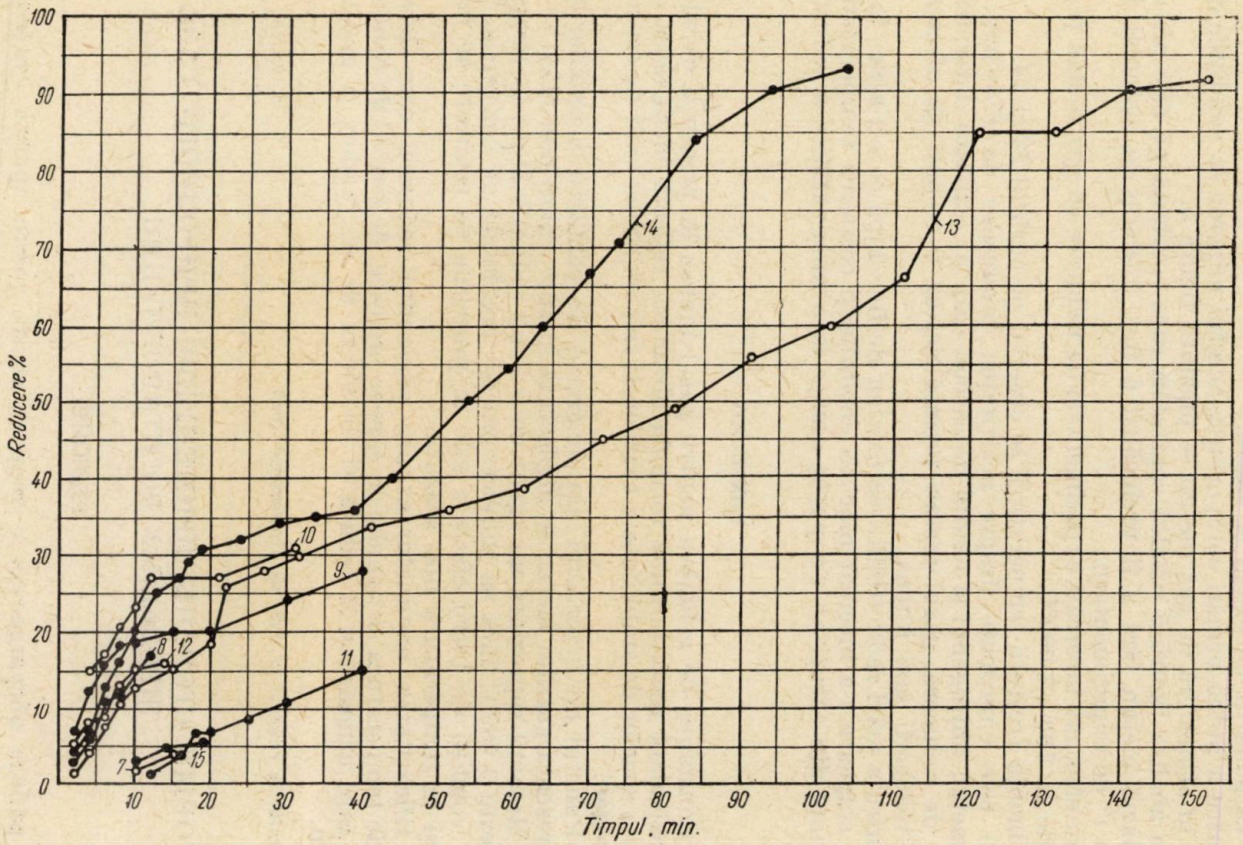



Fig. 5. — Influența temperaturii și a timpului asupra reductibilității, minereului *A* în atmosferă de gaz metan. *7*—700°C; *8*—800°C; *9*—900°C; *10*—1000°C; pulbere sub 0,1—0,09 mm. *11*—800°C; *12*—900°C; *13*—1000°C; *14*—1050°C; granule = — 2,0 mm. 15 gazul metan preîncălzit la 1000°C, temp. minereului 800°C. granule < 2,0 mm.

ovoide de culoare brun închisă. În cîmpul microscopului se disting cu uşurinţă carbonatul de calciu şi siliciu.

Pentru a putea urmări comportarea acestui minereu în condiţiile de reducere în atmosferă de gaz metan se prezintă figura 5.

Din analiza figurii 5 rezultă constatări care confirmă pe cele precedente. Gazul metan fără a fi preîncălzit a fost introdus în sistemul de reacţii la $t°$ de experimentare.

S-au efectuat încercări experimentale de reducere cu gaz metan preîncălzit de la 700—1 000°C.

Influenţa creşterii temperaturii se observă pe curbele *13* şi *14*.

Din cele cunoscute despre activitatea produşilor de disociere a gazului metan hidrogenul şi oxidul de carbon care în realitate determină acţiunea de reducere, gazul metan preîncălzit, ar fi trebuit să afecteze procesul reducerii mai intens.

Pentru a mări reductibilitatea oxizilor de fier după ce s-a ajuns la o oarecare stagnare s-a încercat mărirea debitului şi creşterea temperaturii. În nici unul din cazuri nu s-a putut ajunge la o îmbunătăţire a reductibilităţii.

## CONCLUZII

1. Constanta de echilibru pentru gazul metan în prezenţa oxizilor de fier calculată teoretic după formula obişnuită reflectă identitatea de formă cu a zonelor de stabilitate a oxizilor de fier reduşi cu oxid de carbon sau hidrogen.

2. Punctul de invarianţă din diagrama de echilibru a oxizilor de fier în prezenţa gazului metan se deplasează în spre valori mai mici.

3. Metanul reprezintă un agent cu o bună reductibilitate la temperaturi peste 1 000°C fără să implice procese prealabile de conversie. În anumite condiţii de lucru efectele sale în procesele de reducere se face simţită şi la temperatură mai scăzută.

4. Eficacitatea metanului asupra procesului reducerii este determinată de temperatura sistemului în care se produce, de timpul de contact cu faza care urmează a fi redusă şi de viteza de pătrundere a gazului în sistem.

*Primită la redacţie la data de 1 octombrie 1962*

## НЕКОТОРЫЕ СТОРОНЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### РЕЗЮМЕ

В работе обсуждается с теоретической точки зрения стабильность окислов железа в присутствии природного газа.

Основываясь на проведенных в лаборатории экспериментальных исследованиях и на ранее вышедших работах, исследуется процесс

восстановления образцов из чистой окиси железа, проводя затем опыты по восстановлению лимонитовой руды из еще неразработанного месторождения.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Графическое представление числовых значений из табл. 1, 2, 3 и 4:
кривая a′ — a табл. 1,
кривая b′ — b табл. 2,
кривая d′ — d табл. 3,
кривая c′ — c табл. 4.

Рис. 2. — Влияние температуры и продолжительности на восстановимость чистой окиси железа:
*1*—700°C; *2*—750°C; *3*—800°C; *4*—900°C; *5*—950°C; *6*—1000°C.

Рис. 3. — Влияние температуры и продолжительности на восстановимость магнетита метаном.

Рис. 4. — Макроструктура руды A. 37 ×.

Рис. 5. — Влияние температуры и продолжительности на восстановимость руды A в атмосфере природного газа (метана): *7*—700°C; *8*—800°C; *9*—900°C; *10*—1000°C; порошок крупностью менее 0,1—0,09 мм; *11*—800°C; *12*—900°C; *13*—1000°C; *14*—1050°C; зерна крупностью =2,0 мм; *15* — природный газ (метан) подогрет до 1000°C, температура руды 800°C, зерна < 2,0 мм.

## QUELQUES ASPECTS DE L'UTILISATION DU MÉTHANE NATUREL DANS LE PROCESSUS DE RÉDUCTION

RÉSUMÉ

Le travail s'occupe de l'interprétation, au point de vue théorique, de la stabilité des oxydes de fer en présence de méthane naturel. Continuant les travaux expérimentaux effectués au laboratoire et se fondant aussi sur des travaux antérieurs, les auteurs ont poursuivi le processus de réduction sur des échantillons d'oxyde de fer pur, puis ils sont passés à des essais faits sur la limonite provenant d'un gisement encore inexploité.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Représentation graphique des valeurs numériques des tableaux 1, 2, 3 et 4.
Courbe *a′ — a*, tabl. 1 ; courbe *d′ — d*, tabl. 3 ;
Courbe *b′ — b*, tabl. 2 ; courbe *c′ — c*, tabl. 4.

Fig. 2. — Influence de la température et de la durée sur la réductibilité de l'oxyde de fer pur.
*1*—700°C ; *2*—750°C ; *3*—800°C ; *4*—900°C ; *5*—950°C ; *6*—1 000°C.

Fig. 3. — Influence de la température et de la durée sur la réductibilité de la magnétite par le méthane.

Fig. 4. — Microstructure du minerai A. × 37.

Fig. 5. — Influence de la température et de la durée sur la reductibilité du minerai A dans une atmosphère de méthane naturel.
*7*—700°C ; *8*—800°C ; *9*—900°C ; *10*—1 000°C ; poudre de moins de 0,1—0,09 mm.
*11*—800°C ; *12*—900°C ; *13*—1 000°C ; *14*—1 050°C ; granules de 0,2 mm.
*15* — le méthane naturel a été préalablement chauffé à 1 000°C, la température du minerai était de 800°C ; granules < 2,0 mm.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. SCORTECCI, *Sulla riduzione dei minerali di ferro con metano.* Rivoluzione Industriale, Agosto, 1956, 56—60.
2. М. А. ПАВЛОВ, *Металлургия чугуна.* Металлургиздат, Москва, 1949.
3. J. ASTIER, *La réduction des minérais de fer par les gaz. Technique moderne.* **LIII**, *1*, Janvier (1951).
4. O. MAYER, W. EILENDER, D. BRISCAN, *Die Reduktion von Magnetit und Limonit mit Methan.* Archiv für Eisenhüttenwesen, *4*, *8*, 357—380 (1931).
5. D. BRISCAN, *Reducerea minereurilor de fier la temperatură joasă cu ajutorul gazului metan.* Metalurgia şi construcţii de maşini, *1* (1960).
6. I. TRIPŞA, *Teoria proceselor siderurgice.* Ed. didactică din Min. Învăţământului, 1962.
7. M. ISPAS, *Date comparative privind folosirea gazului metan în furnal.* Metalurgia şi construcţia de maşini, *7* (1962).
8. C. AVRAM, *Utilizarea păcurii sau gazului metan în furnal.* Metalurgia şi construcţia de maşini, *1* (1961).
9. О. А. ЭССИН, П. В. ГЕЛЬД, *Физическая химия пирометаллургических процессов.* Металлургиздат, Москва, 1950.
10. С. Т. РОСТОВЦЕВ, *Теория металлургических процессов.* Металлургиздат, Москва, 1956.
11. В. БРИЦКЕ, А. Ф КАПУСТИНСКИЙ, *Термические константы неорганических веществ.* Изд. АНСССР, 1948.
12. KARAPETIANT, *Termodinamica chimică.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.
13. O. MAYER, W. ELLENDER, Archiv für Eisenhüttenwesen, *4*, *8*, febr., 357—360 (1931).
14. I. G. MURGULESCU, I. A. SCHNEIDER, St. cerc. chim., Acad. R.P.R., *8*, 367 (1960).
15. M. ISPAS, *Instalaţie pentru reducerea aglomeratelor şi minereurilor de fier.* Metalurgia, *2* (1956).

# CERCETĂRI PRIVIND DESCOMPUNEREA GAZULUI METAN ÎN TIMPUL BARBOTĂRII ÎN FONTA LICHIDĂ

DE

L. SOFRONI şi E. NICOLOIU

Barbotarea gazului metan în fonta lichidă influenţează într-o mare măsură numărul, mărimea, forma şi repartizarea separărilor de grafit, precum şi unele proprietăţi de turnare. În funcţie de condiţiile de barbotare se pot obţine efecte diferite ale acestui proces [1]. Dacă se ţine seama numai de schimbările legate de formă, dimensiunile, numărul şi repartizarea separărilor de grafit, atît în fonta cenuşie, cît şi în cea maleabilă, tratate cu gaz metan, atunci barbotarea gazului metan în fontele lichide poate fi considerată ca un proces de modificare, care, în esenţă, duce la obţinerea de rezultate asemănătoare ca şi la modificarea clasică a fontei. Deosebirea între procesul de modificare a fontei prin barbotare de gaz metan şi cel al modificării cu modificatori solizi (SiCa, FeSi, Al, grafit etc.) constă în aceea, că primul este eficace atît în cazul fontelor cenuşii, cît şi în acel al fontelor maleabile şi pestriţe (sau albe), avînd deci un domeniu mai larg de aplicare [2].

Desigur, aprecierea justă a efectului procesului de barbotare a gazului metan asupra structurii şi proprietăţilor fizico-mecanice ale fontelor nu poate fi făcută decît ţinînd seama în primul rînd de rezultatele obţinute la tratarea fontei cu alte gaze (azot, argon, bioxid de carbon, aer etc.). Se ştie, că unul din efectele cele mai importante ale tratării fontei cu gaze (mai ales cu azot, care este folosit pe scară industrială) este variaţia conţinutului de gaze din fontă (în special a hidrogenului), care, în cele mai multe cazuri, se micşorează. Barbotarea azotului în fonte duce într-o mare măsură la eliminarea apariţiei suflurilor şi porozităţii cauzate de hidrogen [3]. Barbotarea hidrogenului în fonta lichidă provoacă din contră apariţia imediată a suflurilor, cauzată de creşterea conţinutului de hidrogen [3].

În legătură cu aceasta s-a pus problema influenţei barbotării gazului metan în fonta lichidă asupra conţinutului de hidrogen, ţinînd seama că

acesta începe să se disocieze în carbon și hidrogen, la temperaturi cuprinse între 600—700°C, fierul, ca și nichelul, avînd un rol catalitic. Cu alte cuvinte, barbotarea gazului metan implică într-o oarecare măsură însăși barbotare de hidrogen în fonta lichidă. De aici, necesitatea lămuririi mecanismului de disociere a gazului metan introdus în fonta lichidă și

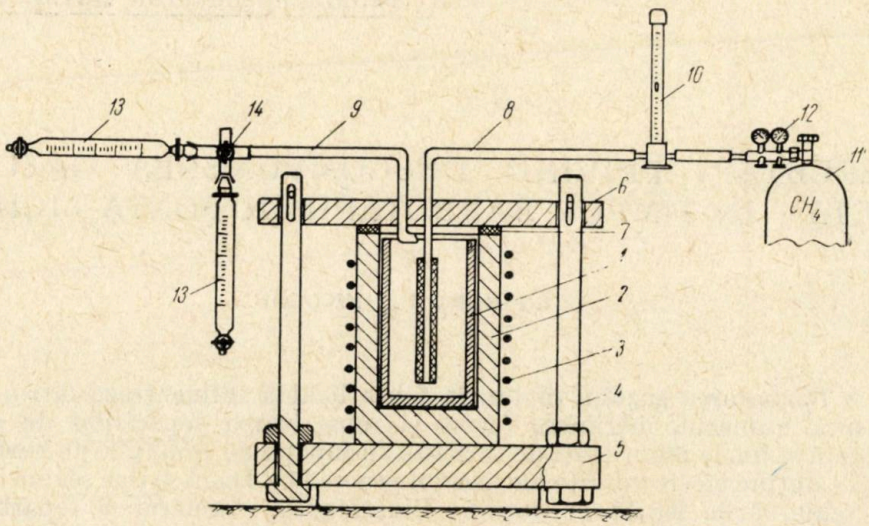



Fig. 1. — Schema instalației de barbotare a gazului metan în fonta lichidă și de captare a produselor rezultate.

1 — creuzet ceramic cu pereții subțiri - 2 — creuzet de grafit; 3 — spirala cuptorului de inducție; 4 — suportul capacului; 5 — suportul creuzetului; 6 — capacul; 7 — garnitura de azbest; 8 — tubul de insuflare a gazului metan; 9 — tub pentru captarea gazelor rezultate în urma barbotării; 10 — rotametru; 11 — butelie cu gaz metan; 12 — reductor de presiune; 13 — fiole pentru luarea probelor de gaz; 14 — robinet cu trei căi.

strîns legat de aceasta, influența hidrogenului rezultat din descompunerea gazului metan asupra conținutului de hidrogen final din fonta lichidă.

În acest scop s-au efectuat o serie de experiențe, folosind pentru retopire fonta brută pentru turnătorie marca FK-2, cu compoziția chimică %) : C = 3,67 ; Si = 3,17 ; Mn = 0,65 ; P = 0,12 ; S = 0,028, provenită din aceeași șarjă de furnal. Încărcăturile au constat numai din fontă brută. Retopirea fontei s-a făcut într-un cuptor de inducție, în cantități de 15 kg, iar în unele cazuri, într-un creuzet refractar cu pereți subțiri (*1*), introdus în alt creuzet de grafit, cu pereți groși (*2*) (fig. 1).

Nu s-au folosit creuzete de grafit pentru a nu influența natura și compoziția fontei.

Pentru a izola creuzetul de atmosferă în timpul barbotării și a realiza astfel o captare în bune condiții a gazelor rezultate în urma barbotării, acesta a fost acoperit cu un capac (*6*) ; pentru a realiza o etanșare cît mai bună, între capac și creuzet s-a pus o garnitură de azbest (*7*).

Capacul este străbătut de tubul de insuflare (*8*) şi tubul pentru captarea gazelor (*9*). Tubul de insuflare în porţiunea ce se introduce în fontă este căptuşit cu o masă refractară.

Debitul de gaz metan introdus în fonta lichidă s-a măsurat cu un rotametru (*10*). De tubul de captare a gazelor rezultate se fixează prin

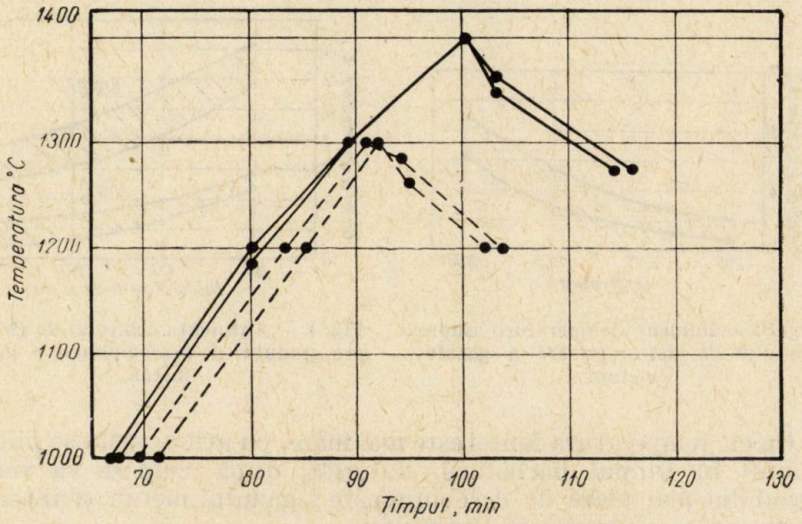



Fig. 2. — Variaţia temperaturii în perioada de supraîncălzire, barbotarea şi răcirea fontelor lichide în cuptor.
– – – – fonte supraîncălzite la 1 300°C ; ——— fonte supraîncălzite la 1 400°C.

intermediul unui robinet cu trei căi fiolele pentru luarea probelor de gaz (*13*). Intercalînd acest robinet s-au putut lua mai multe probe în timpul unei barbotări fără a introduce aer în instalaţie.

Analiza gazului captat în timpul barbotării a fost făcută pe cale cromatografică, probele fiind luate la 2 şi 3 minute după începerea barbotării.

Probele pentru efectuarea analizei de hidrogen au fost luate direct din baia metalică cu ajutorul unei cochile cu plan de separaţie. În vederea obţinerii unor rezultate cît mai exacte probele au fost călite în apă.

S-a cercetat influenţa temperaturii fontei în intervalul 1 250—1 400°C asupra gradului de descompunere a gazului metan barbotat. Temperatura a fost măsurată cu termocuplu de imersiune Pt-PtRh. Pentru a se realiza condiţii identice de experimentare, regimul de încălzire, topire şi supraîncălzire a fontei a fost menţinut în toate cazurile acelaşi (fig. 2).

Neavînd posibilitatea de a determina influenţa timpului de contact a gazului cu fonta lichidă supraîncălzită (care depinde de mărimea bulelor, de înălţimea coloanei de fontă şi de presiunea de insuflare) s-a urmărit variaţia gradului de descompunere în funcţie de debitul de insuflare, care în cazul experienţelor a fost variat între 100 şi 250 l/oră (diametrul interior al tubului de insuflare fiind la toate experienţele aceleaşi-10 mm).

Din figura 2 rezultă că în timpul barbotării gazului metan în fontă lichidă are loc o micşorare a temperaturii fontei (în cazul condiţiilor date de experimentare 20—50°C), ceea ce se explică prin consumul de căldură necesar pentru procesul de încălzire şi de disociere a gazului metan care este endoterm, prin pierderile de căldură în timpul barbotării cauzate de agitarea fontei şi deci, mărirea suprafeţei de contact cu atmosfera.

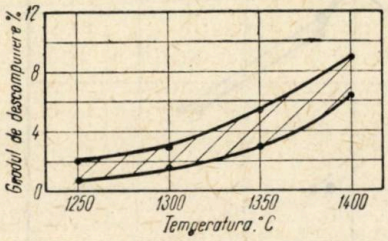



Fig. 3. — Influenţa temperaturii asupra gradului de descompunere a gazului metan.

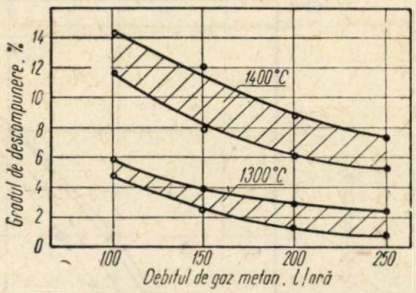



Fig. 4. — Influenţa debitului de gaz asupra gradului de descompunere a gazului metan.

Cu cît temperatura fontei este mai mare, cu atît aceasta se micşorează mai mult în timpul barbotării, datorită, după cum se va vedea mai jos, gradului mai mare de descompunere a gazului metan şi intensificării celorlalte procese secundare existente.

Astfel, la temperatura de barbotare de 1 300°C micşorarea acesteia a fost de 20—40°C, iar la temperatura de 1 400°C — de 40—50°C (fig. 2, primele puncte din dreapta maximumului curbelor).

Din analiza gazelor rezultate, se constată numai prezenţa gazului metan şi a hidrogenului, ceea ce arată că în spaţiul din creuzet în timpul barbotării gazului metan nu a pătruns aer. Totuşi, în cazul pătrunderii aerului fals, se schimbă doar compoziţia gazelor rezultate, gradul de descompunere a gazului metan rămînînd constant.

În figurile 3 şi 4 se arată variaţia gradului de descompunere a gazului metan introdus în fontă în funcţie de temperatura fontei şi debit.

Rezultă că mărirea temperaturii fontei duce la creşterea, iar mărirea debitului insuflat de gaz metan duce la micşorarea gradului de descompunere.

Reacţia de descompunere a gazului metan este endotermă şi de aceea devine mai intensă cu creşterea temperaturii, fiind, pentru acelaşi debit de circa patru ori mai mare la temperatura de 1 400, faţă de 1 250°C (fig. 3).

Influenţa măririi debitului, deci şi a presiunii, se poate explica prin creşterea dimensiunilor bulelor de $CH_4$ şi deci micşorarea suprafeţei de contact gaz-fontă lichidă, precum şi a vitezei de ridicare la suprafaţă a acestor bule, ceea ce frînează procesul de descompunere.

Mărirea înălţimii coloanei de fontă de la 250 mm (corespunzătoare şarjelor elaborate în cuptorul cu inducţie) la 600 mm (corespunzătoare

barbotării fontelor în oale tip convertizor de 200 kg, fonta fiind retopită în cuptorul rotativ) nu a dus la modificări sensibile în ceea ce privește gradul de descompunere, în condiții de debit și presiuni egale raportate la unitatea de înălțime și temperatură egală.

Considerînd că efectul de modificare al gazului metan este proporțional cu gradul de descompunere, rezultă că acesta va fi realizat în condiții mai bune, în cazul barbotării fontelor la temperatură mai ridicată și a folosirii debitelor de gaz metan scăzute, suficiente doar pentru a asigura presiuni ceva mai ridicate decît cea ferostatică.

De aici, rezultă indirect, și importanța deosebit de mare pe care o are mărimea bulelor de gaz, fenomen care necesită studii amănunțite.

Din datele de mai sus rezultă că barbotînd gazul metan în fonta lichidă se barbotează practic un amestec de gaz metan și hidrogen mai mult sau mai puțin bogat în hidrogen în funcție de temperatura fontei, înălțimea coloanei de fontă parcursă de gaz, de mărimea bulelor de gaz, precum și de debitul de insuflare.

O problemă importantă legată de descompunerea gazului metan o constituie deci comportarea hidrogenului rezultat : se dizolvă sau nu în fonta lichidă și dacă prin aceasta influențează conținutul de hidrogen existent în soluție.

Pentru determinarea variației conținutului de hidrogen s-au luat probe la supraîncălzirea și răcirea fontelor lichide, atît barbotate, cît și nebarbotate. Regimul de supraîncălzire, menținere și răcire a fost practic identic pentru toate fontele barbotate și nebarbotate studiate pentru comparație. În același scop, s-a determinat variația conținutului de hidrogen în aceleași fonte în cazul barbotării azotului. Gazul metan s-a barbotat în fonta brută cu compozițiile 3,67 %C și 3,17 % Si, la temperatura de 1 400°C și fonta brută cu compoziția 3,57 %C și 2,95 % Si, la temperatura de 1 300°C. Debitul a fost în toate cazurile de 200 l/oră.

Rezultatele obținute sînt arătate în figurile 5, 6 și 7.

Se vede, că la supraîncălzirea fontelor cu viteza în medie de 10°C/min (vezi partea stîngă din diagramă) conținutul de hidrogen crește în toate cazurile în medie cu 0,003 $cm^3H_2$/100 gr°C. Fontele supraîncălzite pînă la 1 300°C au un conținut de hidrogen mai mare decît cele supraîncălzite la 1 400°C, datorită faptului că au o altă compoziție chimică și sînt fonte brute retopite de două ori, deci au altă natură ; chiar inițial, ele au avut un conținut mai ridicat de hidrogen.

La răcirea fontelor nebarbotate (vezi partea dreaptă a diagramelor din fig. 5*a* și 6*a*) conținutul de hidrogen s-a micșorat cu 0,0025 $cm^3H_2$/100 g°C. Aproape în toate cazurile se constată că la răcire, pentru aceleași temperaturi, fontele au un conținut mai ridicat de hidrogen decît fontele în curs de încălzire, ceea ce se explică prin cinetica difuziei hidrogenului dizolvat.

La fontele barbotate cu gaz metan, atît la temperatura de 1 300°C (fig. 5*b*), cît și la temperatura de 1 400° (fig. 6*b*), conținutul de hidrogen se micșorează la răcirea fontelor în mod diferit. La fontele barbotate la 1 300°C viteza de micșorare a conținutului de hidrogen este în medie de 0,007 $cm^3H_2$/100 g°C, iar la fontele barbotate la 1 400°C—0,0044 $cm^3H_2$/

100 g°C. Deci, în cazul acestor fonte se constată o tendinţă de micşorare mai pronunţată a hidrogenului, faţă de fontele nebarbotate.

De remarcat că viteza de răcire a fontelor nebarbotate a fost practic egală cu aceea a fontelor barbotate cu gaz metan şi azot (în medie 10°C/minut).

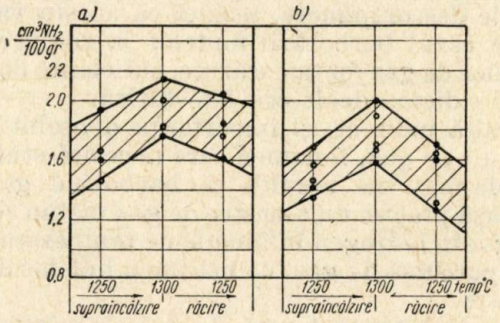



Fig. 5. — Variaţia conţinutului de hidrogen în fonta lichidă la supraîncălzire pînă la 1 300°C şi răcire. *a*) fonta nebarbotată ; *b*) fonta barbotată cu $CH_4$.

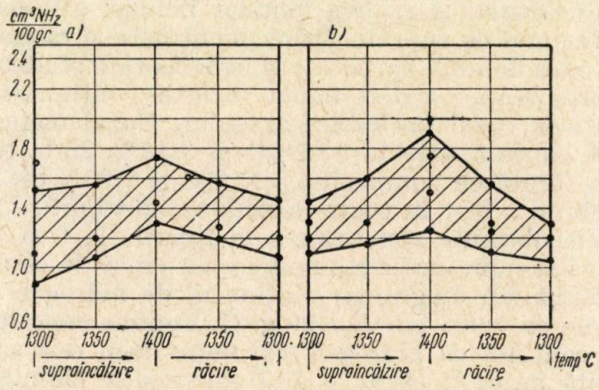



Fig. 6. — Variaţia conţinutului de hidrogen în fonta lichidă în timpul supraîncălzirii, pînă la 1 400°C, barbotării cu gaz metan şi răcirii.
*a*) fonta nebarbotată ; *b*) fonta barbotată.

În cazul fontelor barbotate cu azot se constată o tendinţă mai mare de scădere a conţinutului de hidrogen, atît pentru fontele barbotate la 1 300°C (în medie 0,0068 $cm^3H_2/100$ g°C), cît şi pentru cele barbotate la 1 400°C (în medie 0,006 $cm^3H_2/100$ g°C (fig. 7*a* şi *b*).

Din datele prezentate rezultă că în aceleaşi condiţii de compoziţie chimică, încălzire şi răcire, conţinutul de hidrogen din fontele barbotate cu gaz metan este ceva mai mic decît cel din fontele iniţiale, nebarbotate. Barbotarea gazului metan în fonta lichidă, în cazul condiţiilor date de experimentare, nu a dus la creşterea conţinutului de hidrogen, la hidro-

genarea fontei, din contră se constată chiar o tendinţă de micşorare la răcirea în acelaşi interval de temperatură. Acelaşi lucru se poate spune şi în privinţa barbotării azotului. Trebuie menţionat faptul că în înseşi fontele iniţiale conţinutul de hidrogen a fost scăzut.

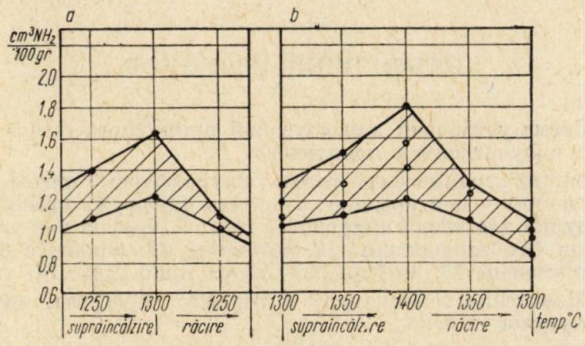



Fig. 7. — Variaţia conţinutului de hidrogen în fonta lichidă în timpul supraîncălzirii la 1 300°C (*a*) şi 1 400°C (*b*), barbotării cu azot şi răciri.

Micşorarea conţinutului de hidrogen, în toate cazurile se datoreşte în primul rînd răcirii normale a fontei lichide şi deci, a micşorării solubilităţii hidrogenului. În acelaşi timp, însuşi procesul de barbotare contribuie la micşorarea conţinutului de hidrogen.

Un proces asemănător se constată şi în cazul barbotării oţelului, avînd un conţinut de siliciu şi mangan asemănător cu cel al fontelor studiate.

Barbotarea gazului metan în fonte cu conţinut ridicat de hidrogen provoacă o micşorare şi mai mare a acestuia [1].

Aşadar, barbotarea gazului metan duce la îndepărtarea unei cantităţi mai mult sau mai puţin importantă de hidrogen în funcţie de gradul de descompunere. Probabil, că mecanismul îndepărtării hidrogenului este acelaşi ca şi în cazul barbotării gazelor inerte (prin formarea şi îndepărtarea bulelor de hidrogen, antrenarea parţială a acestora de către bulele de gaz metan nesdescompus şi îndepărtarea hidrogenului prin difuzia acestuia în bulele deja formate).

*Primită la redacţie la data de 24 decembrie 1962*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ВО ВРЕМЯ ЕГО БАРБОТИРОВАНИЯ В ЖИДКОМ ЧУГУНЕ

### РЕЗЮМЕ

В статье представлены данные относительно разложения природного газа при его вдувании в жидкий чугун для модифицирования формы, числа, размеров и распределения графитовых выделений.

Дано изменение степени разложения в зависимости от температуры и расхода, а также изменение содержания водорода в чугуне.

Вдувание природного газа в чугун кроме модифицирующего эффекта не ведет к увеличению содержания водорода в чугуне.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема установки для вдувания природного газа в жидкий чугун и для улавливания получающихся продуктов:

*1.* тонкостенный керамический тигель; *2.* графитовый тигель; *3.* витки индукционной печи: *4.* опоры — для крышки; *5.* стойка тигля; *6.* крышка; *7.* асбестовое уплотнение; *8.* трубка для ввода природного газа; *9.* трубка для улавливания газов, получающихся при барботировании; *10.* ротаметр; *11.* баллон с природным газом: *12.* редукционный клапан; *13.* ампулы для отбора проб газа; *14.* трехходовой кран.

Рис. 2. — Изменение температуры в периоде перегрева, вдувания и охлаждения жидких чугунов в печи:

– – – – – чугуны, перегретые до 1300°C; ——— чугуны, перегретые до 1400°C.

Рис. 3. — Влияние температуры на степень разложения природного газа.

Рис. 4. — Влияние расхода газа на степень разложения природного газа.

Рис. 5. — Изменение содержания водорода в жидком чугуне при перегреве до 1 300°C и охлаждении:

*a*) небарботированный чугун,

*b*) чугун, барботированный $CH_4$.

Рис. 6. — Изменение содержания водорода в жидком чугуне во время перегрева до 1 400°C, вдувания природным газом и охлаждения:

*a*) небарботированный чугун,

*b*) барботированный чугун.

Рис. 7. — Изменение содержания водорода в жидком чугуне во время перегрева до 1300° (*a*) и 1400°C, (*b*), вдувания азотом и охлаждения.

# RECHERCHES CONCERNANT LA DÉCOMPOSITION DU MÉTHANE NATUREL PENDANT SON BARBOTAGE DANS LA FONTE LIQUIDE


## RÉSUMÉ

Les auteurs présentent des données relatives à la décomposition du méthane naturel barbotant dans la fonte liquide, ayant en vue la modification de la forme, du nombre, des dimensions et de la répartition des séparations de graphite.

Ils montrent la variation du degré de décomposition en fonction de la température et du débit, ainsi que la variation de la teneur en hydrogène dans la fonte.

Outre l'effet modificateur, le barbotage du méthane naturel dans la fonte ne provoque pas l'hydrogénation de la fonte.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'installation de barbotage du méthane naturel dans la fonte liquide et de captage des produits qui en résultent.

*1.* Creuset céramique à parois minces ; *2.* creuset de graphite ; *3.* spirale du four d'induction ; *4.* support du couvercle ; *5.* support du creuset ; *6.* couvercle ; *7.* garniture d'amiante ; *8.* tube pour insuffler le méthane ; *9.* tube pour capter les gaz résultant du barbotage ; *10.* rotamètre ; *11.* bouteille de méthane ; *12.* réducteur de pression ; *13.* fioles pour prélever des échantillons de gaz ; *14.* robinet à trois voies.

Fig. 2. — Variation de la température pendant la période de surchauffage, barbotage et refroidissement des fontes liquides dans le four.

_____ fontes surchauffées à 1 300°C ; ——— fontes surchauffées à 1 400°C.

Fig. 3. — Influence de la température sur le degré de décomposition du méthane naturel.

Fig. 4. — Influence du débit de gaz sur le degré de décomposition du méthane naturel.

Fig. 5. — Variation de la teneur en hydrogène de la fonte liquide, lors de surchauffage jusqu'à 1 300°C et du refroidissement.

*a.* fonte non barbotée à $CH_4$ : *b.* fonte barbotée à $CH_4$.

Fig. 6. — Variation de la teneur en hydrogène de la fonte liquide, lors de surchauffage jusqu'à 1 400°C, barbotage avec du méthane naturel et refroidissement.

*a.* Fonte non barbotée ; *b.* fonte barbotée.

Fig. 7. — Variation du contenu en hydrogène, dans la fonte liquide, pendant des surchauffages à 1 300°C (*a*) et 1 400°C (*b*), barbotage d'azote et refroidissements.

## BIBLIOGRAFIE

1. L. SOFRONI, C. COSNEANU, E. NICOLOIU, Revue Roumaine de Métallurgie, **VII**, *2*, 169 (1962).
2. — Metalurgia şi construcţii de maşini, *1*, 4 (1962).
3. BLANK, VOLIANIK, *Congresul 27 al turnătorilor*. Düsseldorf, 1960.

# STUDIUL CINETICII DE DEGAZARE A CĂRBUNILOR

DE

V. CÎNDEA-MUNTEAN

În ultimul timp, în țara noastră a luat o mare dezvoltare procedeul de degazare a cărbunilor în strat fluidizat, semicarbonizarea, utilizat la fabricarea semicocsului necesar degresării șarjei de cocs de la Hunedoara.

Întrucît procesul de degazare a cărbunilor în strat fluidizat este relativ puțin studiat, în special pentru condițiile specifice din țara noastră, a fost necesară cercetarea acestui proces din punct de vedere teoretic.

Toate studiile de cinetică de degazare a cărbunelui, care au fost efectuate pînă în prezent, semnalate în literatură [1], [2] se referă la stratul fix de cărbune, la timpuri relativ lungi de degazare și la descompunerea în atmosferă gazoasă proprie, reducătoare și nu oxidantă. În articolul de față se studiază cinetica degazării cărbunilor PALV în strat fluidizat, într-un amestec oxidant constînd din 20% aer, 30% abur și 50% azot.

## 1. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PROCESULUI DE DEGAZARE A CĂRBUNILOR

Procesul de degazare a cărbunilor, un proces heterogen și foarte complex, aparține tipului de reacții chimice heterogene topochimice, care au loc după schema [3]:

corp solid I + căldură → corp solid II + gaz.

În cazul cel mai general de disociație a unui corp (de ex. carbonați, sulfați, sulfuri etc.) reacția trece prin următoarele faze:

*a*) Descompunerea particulelor din corpul solid I, cu formare de soluție suprasaturată a corpului II în solidul I.

*b*) Separarea soluției suprasaturate și apariția cristalelor fazei II.

*c*) Desorbția și apoi difuzia gazelor rezultate în urma descompunerii.

Dacă considerăm un sistem molecular (sau atomar), aflat în stare de echilibru termic, diversele puncte ale sistemului se caracterizează printr-un șir de mărimi, din cele mai probabile, ale caracteristicilor fizico-

chimice. Însă, datorită schimbului de căldură, aceste mărimi tot timpul oscilează în jurul valorilor celor mai probabile, fluctuațiile avînd loc atît într-o parte cît și în cealaltă parte a valorilor celor mai probabile. În cazul cînd fluctuațiile nu duc la schimbarea caracteristicilor fizico-chimice, sistemul rămîne neschimbat, adică ne aflăm în cazul unor fluctuații denumite *homofazice*.

În cazul schimbării echilibrului termic, este posibil ca, în diverse puncte, fluctuațiile homofazice I să treacă mult peste valoarea lor cea mai probabilă, ajungînd la o nouă stare de fază II, care atrage după sine schimbări ale caracteristicilor fizico-chimice ale corpului. Aceste fluctuații se numesc *heterofazice*.

Probabilitatea, $P$, de efectuare a ambelor tipuri de fluctuații se apreciază de obiceiu prin funcția

$$P = Ae^{-\frac{\Delta F}{RT}}, \tag{1}$$

unde : $A$ — constantă,

$\Delta F$ — variația energiei libere a sistemului, determinată de apariția fluctuației date, kcal/mol;

$T$ — temperatura sistemului, °K;

$R$ — constanta gazelor, kcal/mol °C.

Fără a insista asupra teoriilor cu caracter descriptiv al descompunerii cărbunilor sub influența temperaturii, ne vom opri asupra modelului elaborat de Ciuhanov [4], Fitzgerald [1], și Chermin și van Krevelen [5], care permite o tratare matematică a problemei. Conform teoriei acestor autori, huila cocsificabilă, în procesul de încălzire și descompunere, trece prin trei faze, care se succed una după alta și parțial se întrepătrund. Aceste faze sînt :

I. Huilă cocsificabilă $(P) \xrightarrow{K_1}$ metaplast $(M)$;

II. Metaplast $(M) \xrightarrow{K_2}$ semicocs $(R)$ + gaz primar $(G_1)$;

III. Semicocs $(R) \xrightarrow{K_3}$ cocs $(S)$ + gaz secundar $(G_2)$

unde $K_1$, $K_2$ și $K_3$ sînt constantele vitezelor de reacție corespunzătoare.

Reacția I este o *reacție de depolimenizare*, în care se formează un produs intermediar, metaplastul, care determină proprietățile plastice ale cărbunilor [4], [6].

Reacția II este o reacție tipică de cracare, care se caracterizează prin ruperea legăturilor și grupelor alifatice de nucleul central; concomitent are loc o nouă condensare a „grupelor" de metaplast și formarea semicocsului. La sfîrșitul acestui proces, masa cărbunoasă se solidifică din nou.

Reacția III este o reacție de degazare secundară în care, datorită eliminării de metan, apoi la temperaturi superioare și de hidrogen, masa de semicocs se cimentează, dînd structura lamelară întîlnită în cocs.

Desigur că această interpretare, a descompunerii cărbunelui în procesul încălzirii, este destul de simplistă și nu poate da răspuns la toate problemele ce se pot ivi. Mai mult decît atît, ea a fost pusă la punct numai pentru *huila cocsificabilă* în condiții normale de încălzire (adică

descompunere în atmosferă reducătoare, fără contrapresiune și viteze de încălzire relativ mici, max 10°C/min).

De aceea, este bine ca acest proces să fie considerat, după cum au propus de altfel și autorii, ca un model matematic comod pentru studiul cineticii de reacție.

## 2. MODELUL MATEMATIC AL PROCESULUI DE DEGAZARE

Luînd ca bază teoria susamintită, Ciuhanov, Fitzgerald și van Krevelen au pus la punct modelul matematic al procesului de cocsificare.

Se știe că reacțiile de depolimenizare și cracare sînt de ordinul întîi. Reacția III este mult mai complexă, caracterul ei și compoziția gazelor schimbîndu-se continuu. Pentru simplificare, se consideră că și reacția III este tot de ordinul întîi.

În acest caz avem :

$$-\frac{dP}{dt} = K_1 P, \tag{2}$$

$$\frac{dM}{dt} = K_1 P - K_2 M, \tag{3}$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{dG_1}{dt} + \frac{dG_2}{dt} = K_2 M + K_3 R, \tag{4}$$

unde $t$ este timpul de reacție, iar $P$, $M$, $G$ și $R$, respectiv huila, metaplastul, gazul și semicocsul, exprimate în unități de greutate.

Pentru temperaturi medii, sub 600°C, se poate considera cu destulă exactitate că reacția de degazare secundară este insignifiantă, deci poate fi neglijată, adică

$$\frac{dG_2}{dt} \simeq 0 \text{ sau } K_3 \simeq 0.$$

Atunci ecuația (4) se transformă astfel

$$\frac{dG}{dt} \simeq \frac{dG_1}{dt} \simeq K_2 M. \tag{5}$$

Van Krevelen și Chermin au demonstrat că pentru cărbunele cocsificabil, există relația

$$K_1 \simeq K_2 \simeq K. \tag{6}$$

În cazul descompunerii *izoterme* a cărbunelui, prin integrarea relației (2) obținem

$$P = P_0 e^{-Kt}. \tag{7}$$

Ținînd seama că la $t = 0$, $M = 0$, relația (3) prin integrare dă

$$M = P_0 K.t. e^{-Kt} \tag{8}$$

Cantitatea de gaz primar formată va fi egală cu :

$$G \simeq G_1 = P_0 - P - M \text{ sau}$$

$$G = P_0 [1 - (Kt+1) e^{-Kt}]. \quad (9)$$

În aceste relații $P$, $M$ și $G$ au semnificațiile arătate, iar $P_0$ este cantitatea inițială de huilă aglutinantă.

Teoria matematică a descompunerii termice a cărbunilor a fost dezvoltată mai departe de van Krevelen și Chermin, pentru condițiile apropiate de cele ale cocsificării clasice, adică având loc cu o viteză mai mult sau mai puțin constantă. Întrucît procesele studiate de noi au loc în condiții izotermice, am fost nevoiți să încercăm a dezvolta teoretic această parte a procesului, cu aplicații la fluidizare.

În calculele ce se vor efectua, o importanță mare are $K$, constanta vitezei de reacție a descompunerii termice a cărbunilor. Această reacție fiind asimilată cu o reacție de ordinul I, valoarea constantei $K$, pentru cazul studiat de noi, va fi exprimată de relația

$$K = \frac{2{,}3}{t} \log \frac{a}{a-x}, \quad (10)$$

unde : $a$ — pierderea finală în greutate,
$x$ — pierderea de greutate la timpul $t$.

Reacția fiind de ordinul întîi, este indiferent pentru calcul în ce unități se exprimă $a$ sau $x$. Dimensiunile constantei vitezei de reacție $K$, sînt $[\text{min}^{-1}]$.

### 3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Un parametru important al fluidizării este căderea de presiune în strat, dată în cazul ideal de relația

$$\Delta P = \frac{G}{S} \frac{(\text{kg})}{(\text{m}^2)} \text{ sau mm col apă}, \quad (11)$$

unde : $G$ — greutatea materialului fluidizat, kg,
$S$ — suprafața secțiunii reactorului, $\text{m}^2$.

În practică vom avea o abatere de la cazul ideal, datorită pierderilor în fluidizorul propriu zis și din alte motive [7]. Deci, în practică

$$\Delta P = K_F \frac{G}{S} \text{ unde } K_F > 1 = \text{const.} \quad (12)$$

Din relația de mai sus se vede că valoarea lui $\Delta P$ este o oglindă fidelă a greutății substanței cercetate, deci și a variației greutății ei. Această posibilitate a fost folosită de noi în studiul cineticii de degazare a cărbunilor prin fluidizare. Valorile lui $\Delta P$ se pot măsura ușor și cu destulă precizie, în tot decursul experiențelor. Aparatura folosită în experiențele noastre este redată în figura 1.

S-au efectuat o serie de experienţe de degazare la care, din minut în minut s-a notat valoarea $\Delta P$. În general, în toate experienţele (efectuate cu amestecul oxidant abur-aer-azot) cărbunele a fost fluidizat două minute numai cu amestec aer-azot (în proporţie 20 :80 respectiv) azotul substi-

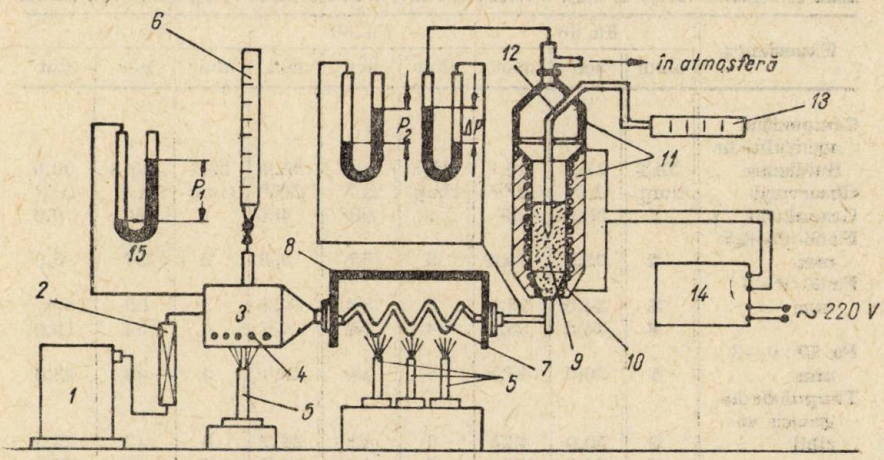



Fig. 1. — Schema instalaţiei de fluidizare

*1* — Suflantă de aer *2* — Rotametru *3* — Vaporizator şi amestecător *4* — Umplutură din bucăţi de fier *5* — Becuri de gaz *6* — Biuvetă gradată, cu apă *7* — Serpentină de încălzire *8* — Carcasă de izolaţie *9* — Pat de cărbune *10* — Rezistenţă de încălzire *11* — Izolaţia Fluidizorului *12* — Termoelement Te — Const. *13* — Milivoltmetru indicator *14* — Autotransformator *15—16—17* Manometre cu apă

tuind aburul pînă la atingerea temperaturii de regim. Imediat după introducerea cărbunelui începea degazarea lui, iar în minutul 2 al fluidizării se reducea debitul de azot şi se introducea aburul în cantitatea necesitată de proces. În continuare degazarea se efectua pe amestecul abur-aer-azot. În tot decursul experienţelor s-a căutat a se menţine temperatura constantă, la valoarea 550°C.

### 4. REZULTATE OBŢINUTE

Întrucît valoarea constantei vitezei de reacţie nu depinde de unităţile alese, pentru uşurinţă, s-a exprimat gradul de descompunere al cărbunelui în procente gravimetrice, definite de relaţia

$$\Delta^2 P = \Delta G = \frac{G_0 - G}{G_0} = \frac{\Delta P_0 - \Delta P}{\Delta P_0} \times 100. \qquad (13)$$

În scopul de a studia mai în detaliu reacţia de descompunere termică a cărbunelui, s-au ales trei reacţii reprezentative, corespunzînd la trei timpuri diferite de degazare totală vizibilă şi anume : 5,5 min; 9 min şi 13 min, adică experienţele Fa66, Fa60 şi Fa59 respectiv.

Datele experimentale, obţinute pentru experienţele de mai sus sînt redate în tabela 1 şi figurile 2, 3 şi 4.

Curbele integrale de degazare a cărbunelui PALV pentru experienţele Fa66, Fa60 şi Fa59, funcţie de timp.

*Tabela 1*

**Alura de degazare, funcţie de timp, a cărbunilor PALV, la diverse timpuri de degazare totală vizibilă**

| Experienţa | Fa 66 | | | Fa 60 | | | Fa 59 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | abur | aer | azot | abur | aer | azot | abur | aer | azot |
| Compoziţia agentului de fluidizare | 31,3 | 19,6 | 49,1 | 28,7 | 20,7 | 51,0 | 29,1 | 20,3 | 50,6 |
| Observaţii | timp | $\Delta P$ | $\Delta^2 P$ | timp | $\Delta P$ | $\Delta^2 P$ | timp | $\Delta P$ | $\Delta^2 P$ |
| Granulaţia | 1 | 53,0 | 0,0 | 1 | 60 | 0,0 | 1 | 60 | 0,0 |
| Fa 66 :0—0,5 mm | 2 | 35,0 | 34,0 | 2 | 55 | 8,4 | 2 | 57 | 5,0 |
| Fa 60 :0—3 mm | 3 | 34,5 | 35,0 | 3 | 54 | 10,0 | 3 | 55 | 8,4 |
| | 4 | 34,5 | 35,0 | 4 | 54 | 10,0 | 4 | 54 | 10,0 |
| Fa 59 : 0—3 mm | 5 | 30,0 | 43,5 | 5 | 48 | 20,0 | 5 | 49 | 18,0 |
| Timpul de degazare vizibil | 6 | 30,0 | 43,5 | 6 | 43 | 28,3 | 6 | 47 | 22,5 |
| | 7 | 28,0 | 47,2 | 7 | 41 | 31,7 | 7 | 47 | 22,5 |
| Fa 66 : 5,5 min | 8 | 28,0 | 47,2 | 8 | 39 | 35,0 | 8 | 45 | 25,0 |
| Fa 60 : 9 min | 9 | 27,0 | 49,1 | 9 | 38 | 36,7 | 9 | 44 | 26,7 |
| Fa 59 : 13 min | 10 | 26,0 | 51,0 | 10 | 37 | 38,4 | 10 | 43 | 28,5 |
| | 11 | 26,0 | 51,0 | 11 | 36 | 40,0 | 11 | 43 | 28,5 |
| | 12 | 26,0 | 51,0 | 12 | 36 | 40,0 | 12 | 39 | 35,0 |
| | 13 | 23,0 | 52,9 | 13 | 35 | 41,8 | 13 | 39 | 35,0 |
| | 14 | 23,0 | 52,0 | 14 | 34 | 43,4 | 14 | 39 | 35,0 |
| | 15 | 23,0 | 52,9 | 15 | 32 | 46,6 | 15 | 38 | 36,7 |
| | 16 | 23,0 | 52,9 | 16 | 32 | 46,6 | 16 | 38 | 36,7 |
| | 17 | 23,0 | 52,9 | 17 | 32 | 46,6 | 17 | 38 | 36,7 |
| | 18 | 23,0 | 52,9 | 18 | 32 | 46,6 | 18 | 38 | 36,7 |
| | 19 | 23,0 | 52,9 | 19 | 32 | 46,6 | 19 | 38 | 36,7 |
| | 20 | 23,0 | 52,9 | 20 | 32 | 46,6 | 20 | 38 | 36,7 |

*Tabela 2*

**Calculul constantei vitezei de reacţie pentru experienţă Fa 66**

| Timpul | $\frac{2,3}{t}$ | $\frac{a}{a-x}$ | $\lg\frac{a}{a-x}$ | $K$ | $K$ med |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1,15 | 2,8 | 0,456 | 0,525 | |
| 3,5 | 0,660 | 2,95 | 0,470 | 0,311 | |
| 5,5 | 0,418 | 5,62 | 0,750 | 0,315 | $0,311 \pm$ |
| 7,5 | 0,307 | 9,78 | 0,990 | 0,306 | 0,004 |
| 9,0 | p,256 | 13,90 | 1,143 | 0,306 | $min^{-1}$ |
| 10,0 | 0,220 | 27,70 | 1,445 | 0,317 | |
| 12 | 0,190 | 27,80 | 1,446 | 0,274 | |

Calculul constantei vitezei de descompunere termică pentru reacţiile cuprinse în tabela 1 sînt redate mai jos.

După cum era şi de aşteptat, constanta vitezei de reacţie nu-şi păstrează valoarea pe tot parcursul experienţei, atît din cauză că diferitele etape de descompunerea termică a cărbunelui sînt descrise de alte relaţii

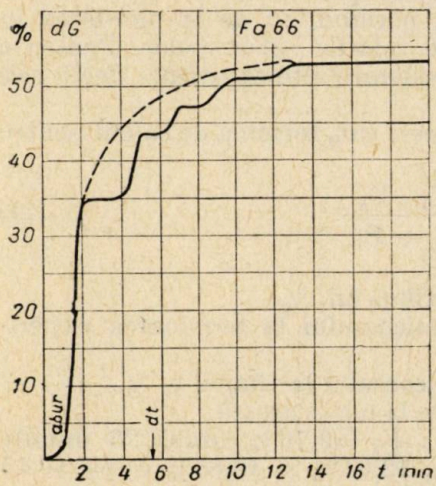



Fig. 2

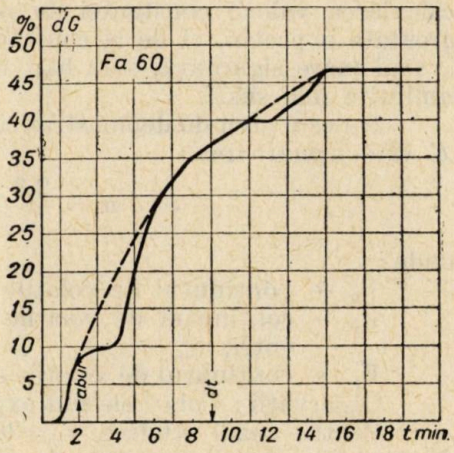



Fig. 3

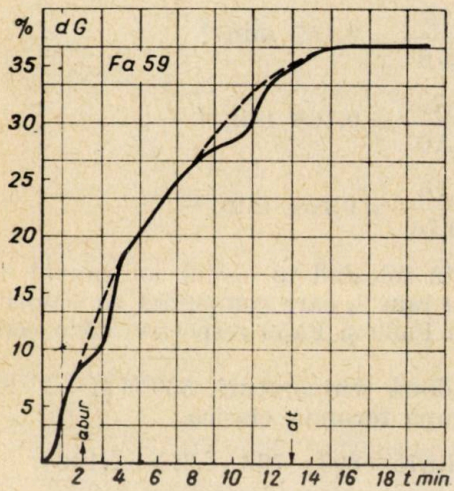



Fig. 4

Fig. 2,3,4. — Curbele integrale de degazare a cărbunilor PALV, pentru experienţele Fa66, Fa60 şi Fa59, funcţie de timp.

cantitative, cît şi faptului că valorile marginale, limită, nu pot fi luate în considerare pentru calcul, fiind supuse inevitabil unor mari erori.

După cum se vede din tabelă, valoarea lui $K$ se menţine constantă între 3,5 şi 10 minute; valoarea medie a lui $K$ pentru acest interval este de $0{,}311 \pm 0{,}004$ $min^{-1}$.

În mod asemănător au fost calculate valorile constantei vitezei de reacție pentru experiențele Fa60 și Fa59, obținîndu-se valorile 0,171 ± ±0,003 $min^{-1}$, respectiv 0,143 ±0,003 $min^{-1}$.

În scopul verificării valorilor obținute pentru $K$, s-a procedat la calcularea valorii constantei de reacție, pornind nu de la pierderea în greutate a probei, ci de la conținutul de volatile al probelor. Pentru o și mai mare siguranță, s-au luat în considerare alte experiențe decît cele amintite mai sus.

Nu este greu de demonstrat că, în acest caz, formula de calcul pentru $K$ este următoarea:

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_0 - V_F}{V_t - V_F} \tag{14}$$

unde:

$V_0$ — conținutul de volatile al cărbunelui, %

$V_F$ — conținutul de volatile al semicocsului la terminarea experienței, %

$V_t$ — conținutul de volatile al semicocsului la timpul t, %.

Observații: Volatilele sînt exprimate la masa uscată.

Pentru cazul studiat, $V_0 = 38,50\%$; $V_F = 9,76\%$ (după 25 minute de degazare) iar $V_t$ are valorile 15,70%, 12,04% și 10,83% după 10,15 și 20 minute respectiv.

Prin urmare,

$$K_{10} = \frac{2,3}{10} \lg \frac{38,5 - 9,76}{15,70 - 9,76} = 0,157 \ min^{-1}$$

$$K_{15} = \frac{2,3}{15} \lg \frac{38,50 - 9,76}{12,04 - 9,76} = 0,168 \ min^{-1}$$

$$K_{20} = \frac{2,3}{20} \lg \frac{38,5 - 9,76}{10,83 - 9,76} = 0,164 \ min^{-1}$$

Valoarea medie a lui $K$, obținută folosind în calcul conținutul de materii volatile este $K = 0,163 \pm 0,004 \ min^{-1}$, care comparată cu valorile 0,173 ± 0,003 și 0,143 ±0,003 (pentru Fa60 și Fa59 respectiv) dă o concordanță satisfăcătoare.

Folosind valorile lui $K$, pentru două temperaturi, 530°C și 523°K, s-a calculat energia de activare $E$, după formula clasică:

$$E = \frac{4,575 \ T_1 T_2 (\lg K_2 - \lg K_1)}{T_1 - T_2} = \frac{4,575 \times 803 \times 796 \ (\bar{1},215 - \bar{1},196)}{530 - 523}$$

$E \simeq 8\,000$ cal/mol.

Valoarea obținută pentru E (8 000 cal/mol) concordă cu valorile obținute de alți cercetători pentru huilele tinere și foarte tinere și anume, 6 500—14 000 cal/mol. Autorii respectivi menționează că aceste valori ale energiei de activare sînt puțin micșorate, datorită acțiunii catalitice a cenușii.

## 5. VITEZA DE DEGAZARE A CĂRBUNELUI

Din datele obținute pentru pierderea în greutate a cărbunilor, prin procedeele obișnuite de diferențiere grafică [8, 9] se pot obține curbele de dependență ale vitezei de degazare funcție de timp.

Valorile vitezei de degazare, pentru experiențele Fa66, Fa60 și Fa59 sînt redate în tabela 3 și graficele din figurile 5, 6 și 7.

*Tabela 3*

**Dependența vitezei de degazarea cărbunelui, funcție de timp**

| Timp min | Viteza de degazare % min $^{-1}$ | | | Timp | Viteza de degazare % min $^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fa 66 | Fa 60 | Fa 59 | min | Fa 66 | Fa 60 | Fa 59 |
| 1 | 7,0 | 0 | 1,7 | 11 | 4,2 | 0,8 | 1,6 |
| 2 | 17,0 | 8,4 | 3,0 | 12 | 3,6 | 3,0 | 0 |
| 3 | 11,6 | 1,6 | 2,3 | 13 | 3,0 | 1,7 | 1,8 |
| 4 | 8,8 | 0 | 4,3 | 14 | 2,3 | 1,0 | 1,6 |
| 5 | 8,7 | 10,0 | 4,7 | 15 | 1,6 | 0 | 3,2 |
| 6 | 7,3 | 8,3 | 6,3 | 16 | 1,0 | 0 | 0 |
| 7 | 6,8 | 3,4 | 2,7 | 17 | 0,5 | 0 | 0 |
| 8 | 5,9 | 3,3 | 2,0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 5,5 | 1,7 | 2,0 | 19 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 4,8 | 1,7 | 1,0 | 20 | 0 | 0 | 0 |

Din figuri se vede că viteza maximă de degazare are loc la 2; 4,5 și 5,5 minute după începerea reacției, pentru experiențele Fa66, Fa60 și Fa59 respectiv. Comparînd timpurile la care degazarea este maximă cu constantele vitezelor de descompunere, obținem rezultatele din tabela 4.

Se observă că variația constantei vitezei de descompunere este invers proporțională cu timpul de degazare maximă. Acest lucru poate fi fundamentat teoretic, pe baza modelului lui Ciuhanov și Chermin și van Krevelen.

Din teorie rezultă că dependența dintre cantitatea de gaz $G$ formată la timpul $t$ și $K$ este dată de expresia

$$G = P_0 x [1 - (Kt + 1) e^{-Kt}], \tag{9}$$

în care semnificația fiecărei relații este cunoscută.

Viteza de degazare, $V_{deg.}$ se obține din derivarea expresiei (9), adică

$$V_{deg.} = \frac{dG}{dt} = -(-P_0 K^2 t e^{-Kt} + P_0 K e^{-Kt}) + P_0 K e^{-Kt},$$

$$V_{deg.} = \frac{dG}{dt} = + P_0 K^2 t e^{-Kt}. \tag{15}$$

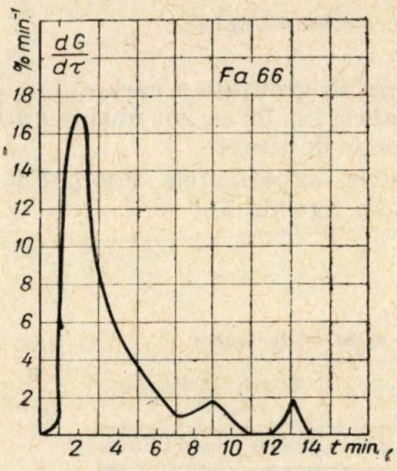



Fig. 5

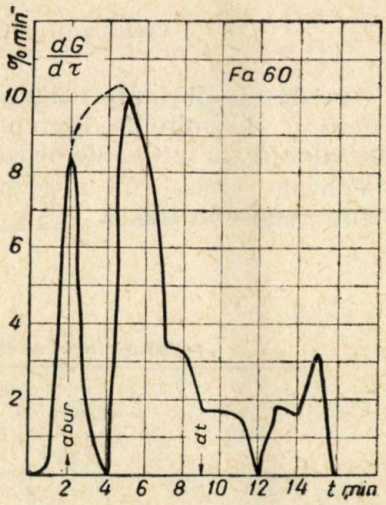



Fig. 6

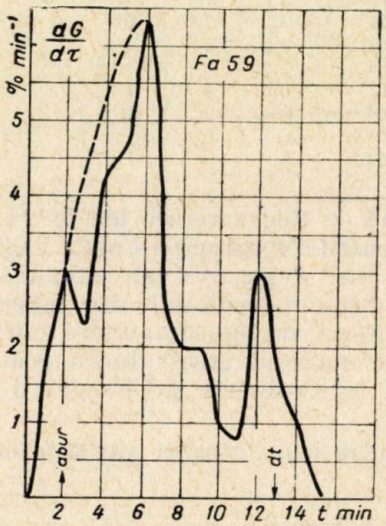



Fig. 7

Fig. 5,6,7. — Curbele diferențiale de degazare (viteza de degazare) a cărbunilor PALV pentru experiențele Fa66, Fa60 și Fa59 funcție de timp.

*Tabela 4*

**Dependența dintre timpul de degazare maximă și constanta vitezei de descompunere**

| Reacția | Fa 66 | Fa 60 | Fa 59 |
|---|---|---|---|
| t, min | 2,0 | 4,5 | 5,5 |
| K, $min^{-1}$ | 0,311 | 0,171 | 0,143 |

Valoarea maximă a lui $V_{deg.}$, adică viteza maximă de degazare se obține prin derivarea lui $V_{deg.}$ în raport cu timpul. Avem

$$\frac{dV_{deg.}}{dt} = \frac{d^2G}{dt^2} = P_0 K^2 e^{-Kt}(1 - Kt). \tag{16}$$

Din egalarea cu zero a acestei expresii se determină timpul la care viteza de degazare este maximă. Ecuația transcedentală (16) admite soluția

$$t = \frac{1}{K}, \tag{17}$$

care arată că, din punct de vedere teoretic, viteza de degazare va fi maximă la timpul $t$, egal cu inversul constantei de reacție. Din graficele vitezelor de reacție, se determină experimental timpul de degazare maximă, care, comparat cu timpul teoretic, calculat după expresia (17), dă o bună concordanță, după cum rezultă din tabela 5.

Rezultatele tabelei 5 arată o bună concordanță între valorile lui $t_{max}$ obținute experimental și calculate teoretic. Diferențele existente pot fi explicate atît prin faptul că premisele teoretice însăși conțin o serie de simplificări, fără de care tratarea matematică a problemei ar fi mult îngreunată, cît și erorilor legate de experimentări și erorilor datorite metodelor de diferențiere a curbelor integrale de degazare, pentru a obține viteza de degazare.

*Tabela 5*

**Comparația dintre timpul de degazare maximă, găsit experimental și calculat teoretic**

| Experiența | Fa66 | Fa60 | Fa59 |
|---|---|---|---|
| $t$, practic, min. | 2,0 | 4,5 | 5,5 |
| $t$, teoretic, min. | 3,2 | 5,8 | 7,0 |

## CONCLUZII

1. S-a cercetat din punct de vedere cinetic, procesul de descompunere al masei organice a cărbunelui, la temperatură constantă, prin fluidizare, în prezența unui amestec oxidant gazos; s-a arătat că, în aceste condiții, reacția globală de descompunere a masei organice a cărbunelui este o reacție de ordinul întîi.

2. S-au calculat constantele vitezelor de descompunere a masei organice a cărbunelui, pentru diferite condiții de lucru, pe două căi:

*a*) din curba pierdere în greutate-timp,

*b*) din curba materii volatile-timp.

S-a constatat o concordanță satisfăcătoare între valorile constantelor, calculate pe cele două căi.

3. S-a demonstrat că maximum-ul vitezei de descompunere (vitezei de degazare) este determinat de valoarea constantei vitezei de reacție fiind funcție inversă de aceasta.

Din punct de vedere practic, se demonstrează posibilitatea scurtării apreciabile a timpului de degazare prin măcinarea cărbunilor, pe de o parte iar pe de altă parte, prin mărirea energiei de activare, respectiv prin mărirea diferenței de temperaturi între agent și cărbune la începutul procesului.

*Primită la redacție la data de 12 dec. 1962*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГАЗАЦИИ УГЛЕЙ

### РЕЗЮМЕ

В работе исследуется с помощью оригинального метода кинетика дегазации в кипящем слое длиннопламенных углей каменноугольного бассейна Валя Жиулуй с использованием окислительной смеси (воздух-пар-азот) в качестве флуидизирующего средства. Полученные результаты указывают на то, что реакция термического разложения каменных углей в указанных условиях является реакцией первого порядка. Было найдено также соотношение между постоянной скорости термического разложения каменных углей и временем, при котором достигается максимальная скорость дегазации. В связи с этим была проверена математическая модель, предложенная Чухановым, Черминым и Ван Кревеленым относительно термического разложения каменных углей в новых условиях, а именно для термического разложения в окислительной среде.

### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема установки для дегазации в кипящем слое.

Рис. 2, 3, 4, — Интегральные кривые дегазации углей ПАЛВ для опытов Fa 66, Fa 60 и Fa 59 в зависимости от времени

Рис. 5, 6, 7, — Дифференциальные кривые дегазаций (скорость дегазаций) для углей ПАЛВ для опытов Fa 66, Fa 60 и Fa 59 в зависимости от времени.

## ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGAZÉIFICATION DES CHARBONS

### RÉSUMÉ

L'auteur étudie, par une méthodique originale, la cinétique de dégazéification en couche fluidisée des houilles jeunes de la Vallée du Jiu, en utilisant comme agent de fluidisation un mélange oxydant (air-va-

peur-azote). Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions indiquées, la réaction de décomposition thermique est du premier degré. Il a également établi une relation entre la constante de la vitesse de décomposition thermiques des houilles et le temps pendant lequel la vitesse de dégazéification est maximum. A cette occasion, il a vérifié le modèle mathématique, proposé par Tchioukhanov, Chermin et van Krevelen, relatif à la décomposition thermique des houilles, dans des conditions nouvelles, à savoir la décomposition thermique en milieu oxydant.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'installation de fluidisation.

Fig. 2, 3, 4. — Courbes intégrales de dégazéification des charbons PALV, concernant les essais Fa66, Fa60 et Fa59, en fonction du temps

Fig. 5, 6, 7. — Courbes différentielles de dégazéification (vitesse de dégazéification) des charbons PALV, concernant les essais Fa66, Fa60 et Fa59, en fonction du temps.

## BIBLIOGRAFIE

1. D. Fitzgerold, Trans. Faraday Soc., **52**, 362 (1956).
2. В. А. Калинкина, Н. И. Козлова, И. Н. Николаев, А. А. Степаников, *Исследование термического разложения углей и их смесей.* Известия Акад. наук СССР, отделение технических наук, металлургия и топливо, *6* (1960).
3. О. А. Эссин, П. В. Гельд, *Физическая химия пирометаллургических процессов.* Металлургиздат, Москва-Свердловск, 1952.
4. З. Ф. Чуханов, *Основы теории технической переработки топлив.* Известия Акад. Наук СССР, *8*, 1954.
5. H. A. G. Chermin, D. W. J. van Krevelen, Fuel, **36** (1957).
6. D. W. J. van Krevelen, G. van Heerden, F. J. Huntjens, Fuel, **30** (1951).
7. I. Teoreanu, *Contribuţii la studiul procesului de fluidizare.* Lucrare de disertaţie. Institutul politehnic Bucureşti, 1961.
8. А. Н. Крылов, *Лекции о приближенных вычислениях.* Москва—Ленинград, Изд. технико-теоретической литературы, 1950.
9. L. M. Batuner, M. E. Pozin, *Metode matematice în tehnica chimică.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.

# EFECTELE IRADIERII CU NEUTRONI ASUPRA STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE FERITELOR DE MANGAN ȘI LITHIU DE MARE PERMEABILITATE*)

DE

ELENA LĂBUȘCĂ, NICOLAE ANDREESCU și CORNELIA MOȚOC

## 1. INTRODUCERE

În studiul efectelor de iradiere asupra solidelor, materialele magnetice ocupă un loc aparte, datorită accentuatei sensibilități a proprietăților lor, față de modificările de structură. Prezența unui număr redus de defecte este suficientă pentru a determina importante modificări ale proprietăților magnetice. Este deci de așteptat că iradierea, chiar cu doze relativ reduse, poate avea efecte apreciabile asupra acestor materiale.

O categorie relativ nouă de materiale magnetice este formată de materialele de tip ferit — $Fe_2O_4Me$ — a căror importanță a fost arătată în lucrările clasice ale lui Snoek, Neel etc. [1], [2], [3]. În prezent sînt cunoscute majoritatea proprietăților complexe, foarte interesante, ale feritelor și se știe că structura lor, ca și proprietățile lor magnetice, sînt de un tip special și că ele fac parte de asemenea și din marea clasă a semiconductorilor.

Lucrarea noastră se ocupă de studiul efectelor de iradiere asupra a două tipuri de ferite magnetice, care, în timpul utilizării lor în scopuri nucleare, trebuie să suporte influența cîmpurilor de radiații.

După cunoștința noastră, s-au studiat efecte de iradiere asupra unor aliaje pentru magneți permanenți, [4], asupra aliajelor magnetice moi [5], [6], [7] și de asemenea asupra unor ferite de diferite tipuri [8], [9], [10]. Aceste cercetări au pus în evidență variații foarte puțin sensibile

*) Lucrare efectuată în cadrul Institutului de fizică atomică al Academiei R.P.R. și comunicată la Consfătuirea privind „Acțiunea radiațiilor asupra materiei" de la Dubna, 27—30 martie 1962.

pentru cea mai mare parte a materialelor magnetice dure, de tip permendur, alnico, ferit de bariu etc. pentru un flux integral de neutroni de ordinul a $10^{18}$ n/cm$^2$. Rezultatele obținute pentru materialele magnetice moi, de tip permalloy, au arătat că pentru aliajele Fe—Ni se remarcă o descreștere accentuată a valorilor permeabilității magnetice și o variație a coeficientului de rectangularitate, în timp ce pentru alte aliaje magnetice moi (Fe—Si, Fe—Al, Fe—Co etc.) ca și pentru feritele moi, variațiile proprietăților magnetice sînt mult mai mici, uneori insensibile. De asemenea, cercetările lui Biorci [7] asupra metalelor pure, au arătat că, în general, nichelul pur este foarte puțin sensibil la iradiere, în timp ce fierul pur, de mare permeabilitate, prezintă o creștere netă a forței coercitive ($Hc$) și o scădere accentuată a permeabilității ($\mu$), atingînd variații pînă la 30% pentru un flux integral de ordinul a $10^{18}$ n/cm$^2$.

Unele cercetări recente asupra structurii și proprietăților feritelor au pus în evidență faptul că — deși sînt substanțe nemetalice din punct de vedere al compoziției chimice — unele ferite moi au uneori o comportare similară aliajelor metalice de tip permalloy, cu proprietăți magnetice echivalente (permeabilitate mare) și de asemenea structura cristalină a acestor ferite cu proprietăți magnetice superioare atinge, în anumite condiții, un grad de perfecțiune similar structurilor de tip metalic [11].

În ceea ce privește efectele de iradiere asupra unor ferite, G. Biorci citează de asemenea cercetările recente ale lui Salkovitz și Schindler [12] și ale lui Henry [13], care au pus în evidență, pentru feritele iradiate, efecte similare celor obținute pentru aliajul permalloy de mare permeabilitate. Această comportare nu numai că nu este surprinzătoare, ci dimpotrivă, ea este explicabilă, dacă ținem seama de structura compactă-regulată de tip spinelic a anumitor tipuri de ferite.

Ținînd seama de faptul că lucrările citate mai sus, care au tratat despre efecte de iradiere asupra feritelor, s-au limitat, în general, la măsurarea variației diverselor proprietăți magnetice însă nu s-au preocupat de studiul structurii cristaline după iradiere — și de asemenea avînd în considerație faptul că rezultatele obținute pînă în prezent privitor la feritele iradiate, au un caracter relativ izolat — în lucrarea de față am studiat modificațiile structurale și de asemenea anumite proprietăți specifice ale unor ferite iradiate.

## 2. TEHNICA EXPERIMENTALĂ

Lucrări anterioare asupra feritelor [11], [14] ne-au sugerat avantajele studiilor asupra tipurilor de ferite cu proprietăți magnetice superioare, care se aseamănă cel mai mult cu materialele magnetice metalice, cu o structură cristalină foarte regulată înainte de iradiere. Astfel am început lucrările prin studiul feritelor cu ciclu histeresis rectangular și al feritelor de mare permeabilitate.

Aceste două tipuri de ferite au fost elaborate prin tehnologia sinterizării și, în ambele cazuri, am studiat probe cu caracteristici magnetice optime, notate $B$ și probe cu caracteristici medii, notate $M$.

Feritele cu ciclu rectangular studiate, notate $C$ (pentru comutare), fac parte din sistemul de bază $Fe_2O_4$ Zn — $Fe_2O_4$ Mn — $Fe_2O_4$Ni, caracteristicile lor magnetice principale fiind date în tabela 1.

*Tabela 1*

**Proprietăţile feritelor $C_B$ şi $C_M$ (înainte şi după iradiere)**

| | Flux integral (n/cm²) | $H_M$ (Oe) | $B_M$ (gauss) | $H_c$ (oe) | $K'_r = \frac{B_r}{B_M}$ | $K_r = \frac{B - \frac{Hm}{2}}{B_M}$ | μ in |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_B$ | 0 | 3,05<br>1,52 | 1 950<br>1 600 | 1,08<br>0,90 | 0,90<br>0,90 | —<br>0,72 | — |
| | $0,43 \times 10^{18}$ | 3,05<br>1,52 | 2 000<br>1 650 | 1,07<br>0,91 | 0,89<br>0,89 | —<br>0,70 | —<br>— |
| | 0 | 2,95<br>1,18 | 2 050<br>1 550 | 1,01<br>0,77 | 0,90<br>0,90 | —<br>0,75 | 119 |
| | $0,72 \times 10^{18}$ | 2,95<br>1,18 | 2 040<br>1 590 | 1,05<br>0,78 | 0,90<br>0,90 | —<br>0,75 | 112 |
| | 0 | 3,14<br>1,57 | 2 160<br>1 650 | 1,07<br>0,90 | 0,89<br>0,88 | —<br>0,72 | — |
| | $1,71 \times 10^{18}$ | 3,14<br>1,57 | 2 100<br>1 630 | 1,1<br>0,92 | 0,89<br>0,89 | —<br>0,75 | — |
| | 0 | 3,05<br>1,52 | 1 900<br>1 580 | 1,06<br>0,89 | 0,90<br>0,90 | —<br>0,70 | 145 |
| | $2,60 \times 10^{18}$ | 3,05<br>1,52 | 1 900<br>1 540 | 1,07<br>0,86 | 0,89<br>0,90 | —<br>0,43 | 110 |
| $C_M$ | 0 | 3,14<br>0,84 | 1 900<br>1 150 | 0,83<br>0,60 | 0,86<br>0,85 | —<br>0,55 | — |
| | $0,43 \times 10^{18}$ | 3,14<br>0,84 | 1 880<br>1 030 | 0,85<br>0,58 | 0,85<br>0,83 | —<br>0,51 | — |
| | 0 | 3,14<br>0,84 | 1 920<br>1 140 | 0,81<br>0,58 | 0,86<br>0,82 | —<br>0,53 | — |
| | $1,70 \times 10^{18}$ | 3,14<br>0,84 | 1 880<br>1 050 | 0,91<br>0,59 | 0,87<br>0,82 | —<br>0,51 | — |
| | 0 | 2,98<br>0,80 | 1 950<br>1 200 | 0,85<br>0,62 | 0,86<br>0,86 | —<br>0,60 | 100 |
| | $2,60 \times 10^{18}$ | 2,98<br>0,80 | 1 940<br>1 150 | 0,86<br>0,61 | 0,86<br>0,86 | —<br>0,59 | 100 |

Feritele de mare permeabilitate, notate $P$, fac parte din sistemul de bază $Fe_2O_4Zn - Fe_2O_4Mn - Fe_2O_4Li_2$, avînd caracteristicile indicate în tabela 2.

Toate probele studiate au avut formă inelară, cu dimensiunile: $\Phi_{ext}$ = mm; $\Phi$ int = 2,5 mm; $h$ = 2,5 mm pentru feritele tip $C$, și 7; 4 și 3 mm pentru feritele tip $P$.

Feritele au fost iradiate într-un canal vertical al reactorului VVRS — IFA, într-un flux de neutroni de ordinul a $6 \cdot 10^{12}$n/cm$^2$·s, cu o radiație de $10^8$ R/h. Temperatura feritelor în timpul iradierii a fost de 36°C, fiind

*Tabela 2*

**Proprietățile feritelor $P_B$ și $P_M$ (înainte și după iradiere)**

| | Flux integral (n/cm$^2$) | $H_M$ (oe) | $B_M$ (gauss) | $H_c$ (oe) | $K'_r = \frac{B_r}{B_M}$ | $\mu$ 5 | $\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)_{max}$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_B$ | 0 | 1,54 | 1 400 | 0,145 | 0,70 | 4 500 | 3,5 |
| | $0,43 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 420 | 0,15 | 0,68 | 4 350 | |
| | 0 | 1,54 | 1 730 | 0,18 | 0,76 | 2 950 | 20 |
| | $0,72 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 800 | 0,162 | 0,75 | 2 400 | |
| | 0 | 1,54 | 1 510 | 0,154 | 0,65 | 3 800 | 30 |
| | $1,70 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 540 | 0,16 | 0,69 | 2 600 | |
| | 0 | 1,54 | 1 500 | 0,15 | 0,74 | 3 600 | 35 |
| | $2,60 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 610 | 0,16 | 0,72 | 2 500 | |
| $P_M$ | 0 | 1,54 | 1 460 | 0,19 | 0,70 | 1 600 | 3 |
| | $0,43 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 410 | 0,18 | 0,71 | 1 550 | |
| | 0 | 1,54 | 1 430 | 0,175 | 0,61 | 1 700 | 19 |
| | $0,72 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 420 | 0,162 | 0,60 | 1 230 | |
| | 0 | 1,54 | 1 460 | 0,17 | 0,6 | 1 470 | 27 |
| | $1,70 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 460 | 0,16 | 0,6 | 1 250 | |
| | 0 | 1,54 | 1 300 | 0,18 | 0,54 | 1 300 | 30 |
| | $2,60 \times 10^{18}$ | 1,54 | 1 400 | 0,18 | 0,55 | 1 000 | |

menținută constantă cu ajutorul răcirii prin circulație de apă în jurul recipientului care conținea probele.

Prima serie de probe a fost iradiată la un flux integral $I_0 = 4,3 \times 10^{17}$ n/cm$^2$. S-au măsurat parametrii ciclului histeresis și permeabilitatea chiar în timpul iradierii. În aceste condiții nu s-au observat va-

riații sensibile ale proprietăților magnetice, astfel încît experiențele următoare au fost efectuate la fluxuri mai intense și anume :

$$I_1 = 0{,}72 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2,$$
$$I_2 = 1{,}70 \times 10^{18} \text{ ,,}$$
$$I_3 = 2{,}60 \times 10^{18} \text{ ,,}$$

Pentru toate probele s-au măsurat caracteristicile magnetice principale, după iradiere, în aceleași condiții ca înainte de iradiere, adică la aceeași temperatură (20°C) și la aceleași valori ale cîmpului magnetic.

### 3. EFECTELE IRADIERII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE

Rezultatele obținute pot fi rezumate astfel :

*a*) Pentru feritele de tip *C* studiate se constată că în general, pentru iradieri la fluxuri de ordinul a $10^{18}$ n/cm², variația proprietăților magnetice

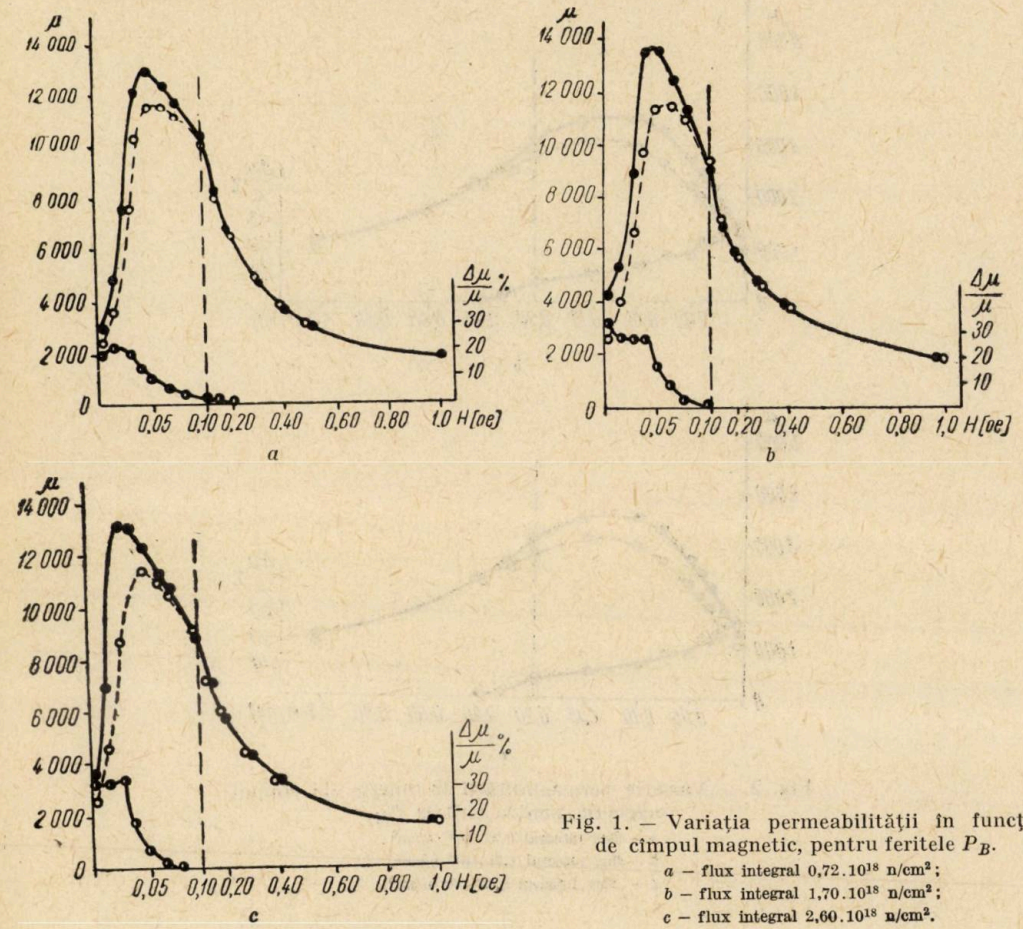



Fig. 1. — Variația permeabilității în funcție de cîmpul magnetic, pentru feritele $P_B$.
*a* — flux integral $0{,}72.10^{18}$ n/cm² ;
*b* — flux integral $1{,}70.10^{18}$ n/cm² ;
*c* — flux integral $2{,}60.10^{18}$ n/cm².

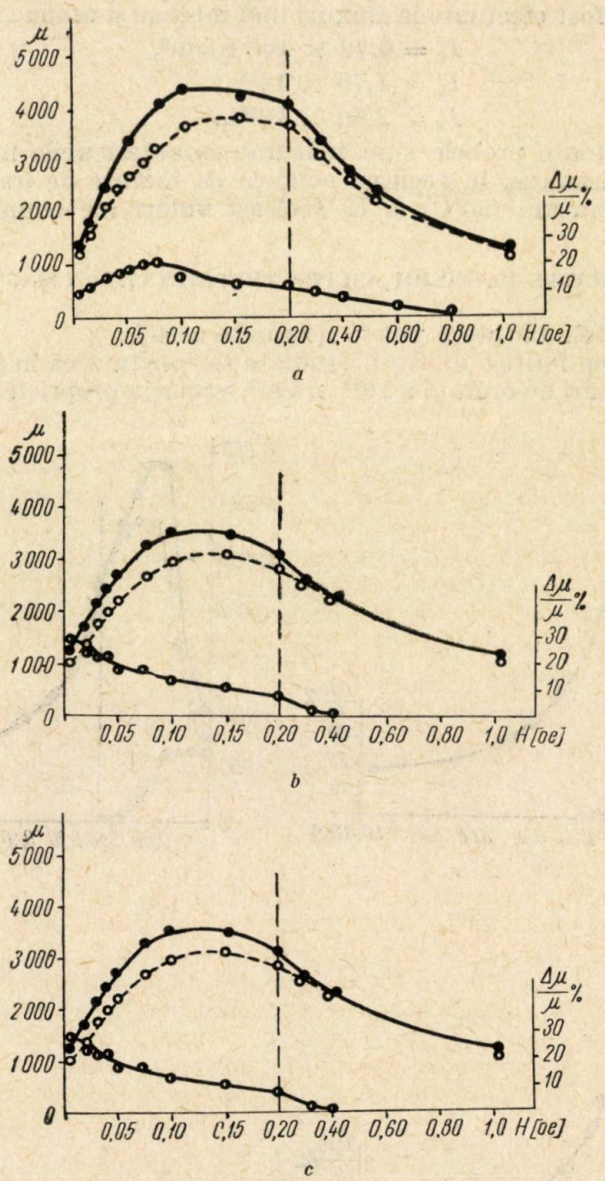



Fig. 2. — Variația permeabilității în funcție de cîmpul magnetic, pentru feritele $P_M$.

*a* — flux integral $0{,}72 \cdot 10^{18}$ n/cm²;
*b* — flux integral $1{,}70 \cdot 10^{18}$ n/cm²;
*c* — flux integral $2{,}60 \cdot 10^{18}$ n/cm².

nu este importantă şi se poate deci considera că ele sînt relativ stabile în aceste condiţii de utilizare (v. tab. 1). Se remarcă totuşi, pentru feritele cu valori mari ale lui $Hc$ şi $K'_r$, o descreştere uşoară pentru $\mu$ şi $K'_r$, mai sensibilă la cîmpuri slabe.

*b*) Pentru a doua categorie de ferite studiate, de tip $P$, se constată efecte importante, la fluxuri superioare lui $10^{17}$ n/cm$^2$. Astfel descreşterea lui $\mu$ variază între 3% şi 35% în raport cu valorile iniţiale (v. tab. 2 şi fig. 1 şi 2). Această descreştere este aproape constantă pentru cîmpuri magnetice inferioare lui $H_m$ (cîmpul pentru care $\mu$ trece prin maximum) şi apoi descreşte relativ repede cu cîmpul. În general, pentru feritele $P_B$, descreşterea lui $\mu$ este importantă ($\Delta\mu/\mu = 20 - 35\%$) pînă la cîmpuri de ordinul a 0,1 — 0,2 oe şi tinde spre zero cînd $H$ creşte (fig. 1), în timp ce pentru feritele $P_M$, această descreştere a lui $\mu$ este sensibilă pînă la cîmpuri de 0,4—0,8 oe (fig. 2).

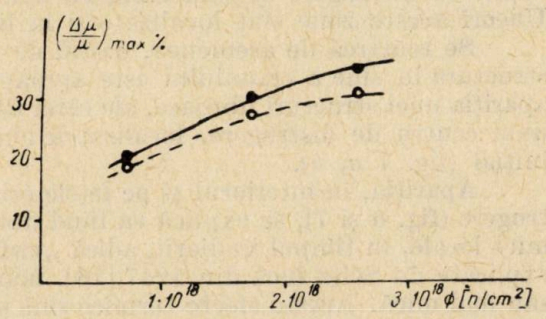



Fig. 3. — Variaţia relativă maximă a permeabilităţii după iradiere (%).

Se remarcă de asemenea, pentru ambele categorii de ferite $P$ studiate, o variaţie aproape liniară a lui $\Delta\mu/\mu$ în funcţie de fluxul de neutroni (fig. 3).

În ceea ce priveşte ciclul histeresis, se constată în general, pentru feritele $P$, slabe modificări de formă (tab. 2).

### 4. EFECTE DE IRADIERE ASUPRA STRUCTURII CRISTALINE

S-a studiat, de asemenea, structura cristalină a feritelor înainte şi după iradiere, cu ajutorul microscopului electronic. Trebuie să menţionăm că probele $P_B$ şi $C_B$ au avut, înainte de iradiere, o structură cristalină foarte regulată, cu o reţea de cristale bine formate, pentru care s-au pus în evidenţă forme geometrice regulate şi aspecte specifice de creştere granulară, prin depunere succesivă de straturi subţiri de substanţă, — perpendicular pe suprafaţa cristalului iniţial, — corespunzînd unei structuri lamelare, în terase (fig. 4*a*, *b*). Aspectele acestei structuri „în terase" sînt în concordanţă cu mecanismul de creştere al cristalelor în spirală, explicat prin modelele lui Frank-Read şi Burger [15], verificate pe structuri metalice (fig. 4 *c*).

Cele mai importante modificări de structură s-au constatat după iradiere, pentru feritele de tip $P_B$. Aceste efecte pot fi grupate astfel:

*a*) Iradierea a determinat o degradare evidentă a structurii cristaline, cu apariţia unei mari concentraţii de defecte. După iradiere nu am mai putut pune în evidenţă o structură de cristale perfecte, ca înainte de

iradiere, — ci numai structuri granulare, cu cristale cu un contur imperfect și cu frontiere deformate (fig. 5).

*b*) Începutul de distrugere al structurii, determinat de iradiere, se manifestă atît în masa cristalelor cît și la limitele lor. Astfel, se poate remarca în mod frecvent pe suprafața cristalelor apariția anumitor zone cu o fină structură granulară, imperfectă, datorită formării de centri de început de distrugere al structurii, cu aglomerări de defecte (fig. 6 *a*, *b*). Uneori aceste zone sînt localizate și la limitele dintre cristale.

Se remarcă de asemenea, destul de frecvent, în anumite zone, cum structura în sine a cristalului este aproape în întregime modificată, prin apariția unei structuri fibroase, ale cărei fibre sînt uneori orientate în jurul unui centru de distrugere, localizat de obicei în însuși centrul cristalului inițial (fig. 7 *a*, *b*).

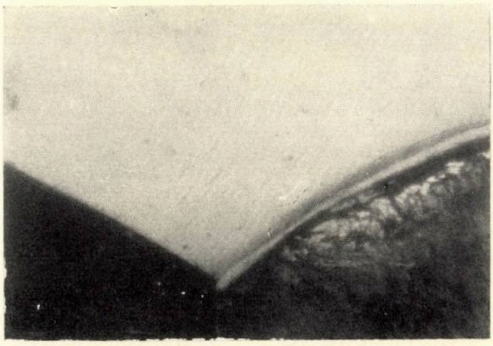
Apariția, în interiorul și pe fețele cristalelor, a acestor centri de distrugere (fig. 6 și 7), se explică ca fiind datorită unor puternice efecte termice locale, în timpul iradierii, adică „vîrfurilor termice" (thermal spikes) explicate de Seitz încă din 1947 [16], manifestate pe o regiune mai mare sau mai mică. Aceste efecte termice sînt urmate de o răcire bruscă, fapt care determină deformații ale rețelei cristaline.

*c*) Alte aspecte de detaliu pe care le-am remarcat frecvent, constau în apariția unor zone cu structură fibroasă (fig. 8), formate dintr-o aglomerare de dislocații, orientate, în general, aproape perpendicular pe lamelele inițiale de creștere granulară, sau transversal pe toată suprafața unor cristalite cu lățime mai mică. Vom denumi acest aspect „structură fibroasă de dislocații" sau „zone de concreționare" — și interpretăm aceste aspecte de asemenea ca un efect determinat tot de vîrfurile termice — care au provocat supraîncălziri locale.

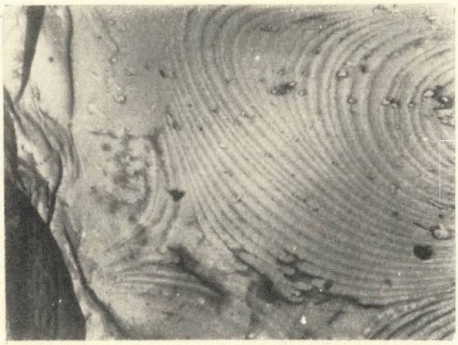
Dacă topirea substanței nu a fost completă și materialul a ajuns numai într-o stare aproape fluidă, datorită supraîncălzirii, se obține după răcire această structură de concreționare. Dacă însă punctul termic a avut o acțiune suficient de intensă, topirea locală a substanței a fost completă și se pot obține, pentru aceste zone, structuri cu defecte de tip „points de deplacements" (displacement spikes), a căror teorie a fost dezvoltată de Brinkman [17], structuri similare cu unele aspecte obținute frecvent pentru feritele $P_B$ iradiate (v. fig. 9 *a*, *b*).

*d*) Mai rar, dar totuși foarte clar, am remarcat de asemenea unele aspecte ca în figura 10, care sînt datorite unor alunecări de zone întregi de substanță. S-au remarcat astfel de efecte, în special orientate într-o direcție transversală față de structurile lamelare inițiale. Amintim că astfel de aspecte de distrugere a structurii lamelare — în „terase", prin alunecări de substanță, au fost puse de noi în evidență într-o lucrare anterioară [11], însă atunci ele erau datorite numai supraîncălzirii feritelor, nu iradierii.

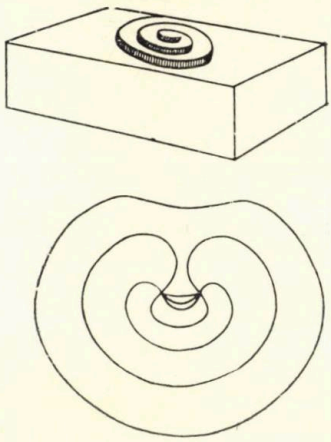
*e*) În sfîrșit, dăm aspectul unei structuri, observate de altfel mai rar, care poate fi explicată ca fiind însăși urma unei particule încărcate care a traversat materialul (fig. 11). Am observat acest aspect pe mai multe eșantioane — o traiectorie dreaptă care traversează cristalele, fără a fi deviată din direcția sa inițială și fără a modifica structura zonelor



*a*



*b*



*c*

Fig. 4. — Aspecte, la microscopul electronic, a structurii feritelor de tip $P_B$, înainte de iradiere.

*a*) — zonă de frontieră a unui cristal de ferit (6 000×)

*b*) — zonă de creștere granulară, cu structură lamelară (6 000×)

*c*) — Modele de creștere granulară

*a* — creștere în spirală

*b* — creștere în jurul unei surse tip Frank-Read.

Fig. 5—13. — Aspecte, la microscopul electronic, a structurilor feritelor tip $P_B$, după iradiere la un flux de $2{,}6.10^{18}$ n/cm$^2$.

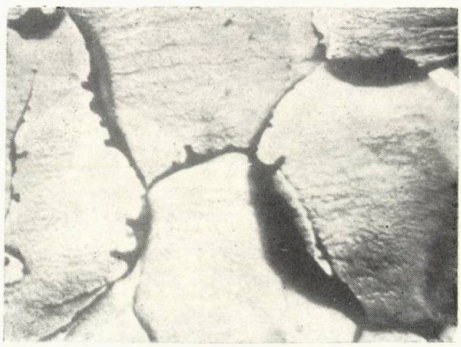
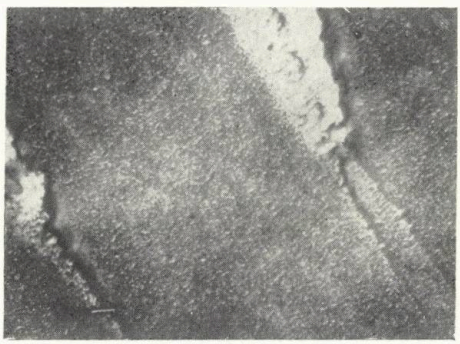
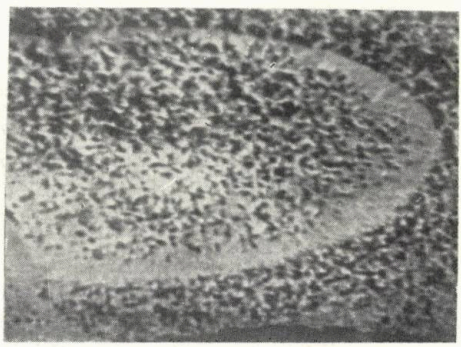


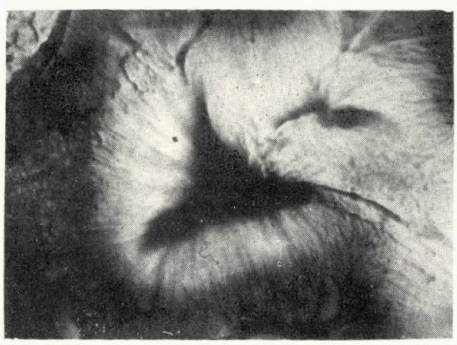
Fig. 5. — Rețea de cristale de ferit cu limitele dintre cristale deformate (6 000 ×).





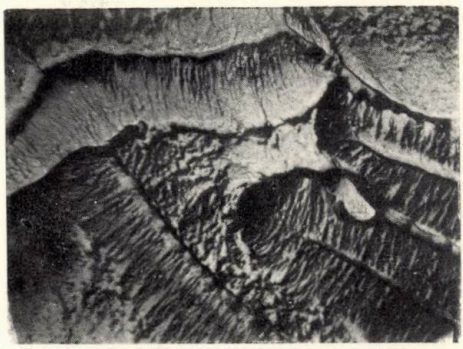
*a* *b*

Fig. 6*a*) *b*) — Structură granulară imperfectă, localizată pe suprafața cristalelor (*a* — 6 000 ×) (*b*—12 000 ×).

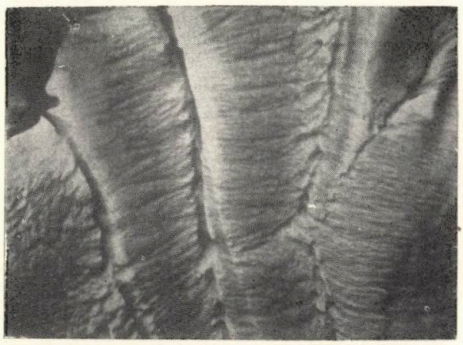


*a* *b*

Fig. 7*a*), *b*) — Structură fibroasă formată în jurul centrilor de distrugere, localizați în masa cristalelor (6 000 ×).



*a*



*b*

Fig. 8 *a*), *b*) — Structură fibroasă de dislocații și zone de concreționare (6000×).

*a*

*b*

Fig. 9*a*), *b*) — Structură de tip „point de déplacement" (*a* — 12 000 ×) (*b* — 6 000 ×).

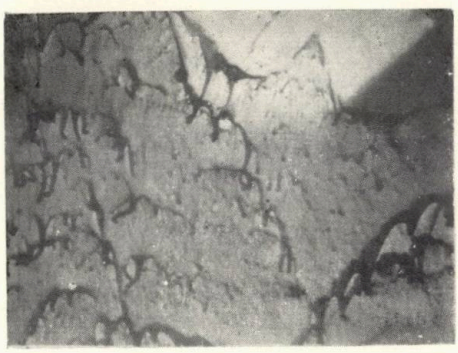
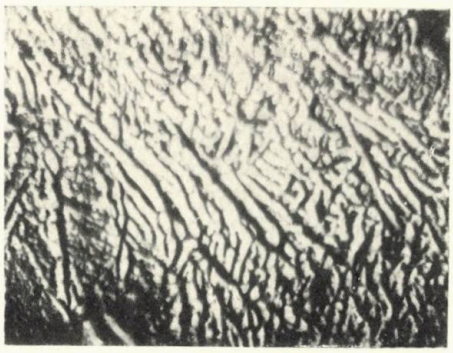
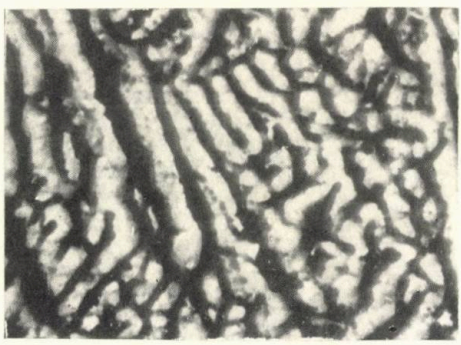


Fig. 10. — Structură de alunecare (6 000 ×).

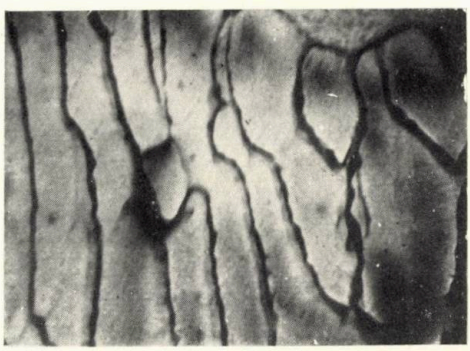
Fig. 11. — Aspectul urmei lăsate de trecerea unei particule încărcate, traversînd cristalele (12 000 ×)





*a* *b*

Fig. 12 *a*) *b*) — Structură de dislocații orientată de o manieră similară structurilor de domenii magnetice (*a* — 6 000 ×) (*b* — 12 000 ×).



*a* *b*

Fig. 13 *a*) *b*) — Bucle de dislocare datorită defectelor de tip „points de déplacements plastiques" (6 000 ×).

pe care le traversează. S-au remarcat chiar puncte locale de fuziune accentuată pe traseul acestor traiectorii, care indică supraîncălziri succesive pe parcursul lor.

*f*) S-au remarcat, de asemenea mai frecvent, structuri ca în figura 12, foarte interesante și care pot fi interpretate ca o stabilizare a unei suprastructuri de cristale mici (cu lărgimea medie aproape constantă de ordinul a 0,1 — 0,2 $\mu$) care pare a avea o orientare asemănătoare structurilor de domenii magnetice.

Această structură se găsește localizată pe zone destul de mari a anumitor fațete ale cristalelor, ceea ce face să ne gîndim la o anumită preferință de formare a acestei structuri pe unele fațete. Intenționăm să studiem ulterior, în detaliu, acest aspect structural.

★

În unele studii recente ale lui Jenkins, Kolontova etc. [18], [19], [20], [21], [22] se ilustrează efecte de iradiere asupra structurii cristaline a unor corpuri solide, ca de ex. Cu, Au, Pt, Si, Ge, LiF etc. Anumite structuri puse în evidență în aceste lucrări prezintă unele aspecte, mai mult sau mai puțin asemănătoare cu modificările de structură ale feritelor, menționate de noi mai sus, — însă nu am găsit pînă în prezent nici o lucrare asupra structurii feritelor iradiate, pentru a putea compara rezultatele noastre.

## 5. DISCUȚIA REZULTATELOR

În baza datelor prezentate mai sus se poate trage concluzia evidentă că efectul principal al iradierii asupra feritelor de mare permeabilitate este descreșterea sensibilă a gradului de ordine al structurii cristaline, ceea ce are ca efect schimbări importante în valorile proprietăților magnetice. Astfel, descreșterea lui $\mu$ atinge chiar 35% pentru feritele de tip $P_B$, pentru un flux de ordinul a $10^{18}$ n/cm$^2$ (tab. 2).

*a*) Aceste rezultate par să confirme ipoteza menționată la începutul lucrării noastre, asupra asemănării dintre feritele magnetice moi de mare permeabilitate și materialele magnetice metalice cu proprietăți similare

Se remarcă într-adevăr că variația proprietăților magnetice, sub influența iradierii, este similară cu cea a aliajelor și metalelor de mare permeabilitate. Dacă se compară rezultatele noastre : $(\Delta\mu/\mu)_{max} = 30 - 35\%$, cu cele ale lui Biorci, de exemplu, [7], care pentru fierul pur de mare permeabilitate a obținut de asemenea o descreștere de 30% pentru $\mu$, putem să tragem concluzia că aceste variații sînt de același ordin de mărime. De asemenea, variația $\mu = f(H)$, (v. fig. 1 și 2) este perfect similară cu cea obținută de Biorci pentru fier.

Variația proprietăților magnetice ale feritelor iradiate este de asemenea în concordanță cu rezultatele noastre anterioare [11], [14], în care am arătat că un grad avansat de ordine al structurii cristaline este necesar pentru a obține valori ridicate ale lui $\mu$ și $K_r'$.

Prin urmare, este normal ca — dacă iradierea a produs o creștere sensibilă a numărului de defecte și deci o micșorare accentuată a gradului de ordine al structurii — vom avea de asemenea și o micșorare accentuată a valorilor lui $\mu$.

*b*) În ceea ce privește modificările de structură puse în evidență după iradiere, ele pot fi explicate în general prin teoria efectelor radiațiilor asupra corpului solid.

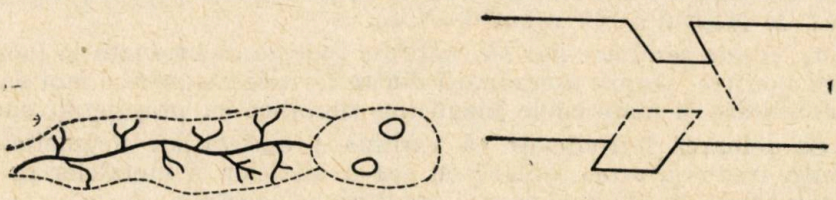
Cum s-a menționat mai sus, nu am găsit pînă în prezent nici o lucrare care să trateze despre modificările de structură ale feritelor în timpul iradierii. Semnalăm că, pentru feritele noastre de tip *P* compoziția chimică este în oarecare măsură diferită de cea a feritelor studiate de alți autori — feritele noastre conținînd Li și Mn, cum am menționat mai sus — fapt care credem că constituie o cauză suficient de importantă pentru a accentua efectele de iradiere, ținînd seama de proprietatea particulară a acestor metale de a fi dezagregate și de neutronii termici [23].

Defectele de structură principale observate pentru feritele P, sînt:

1. Defecte produse de efectele „vîrfurilor termice", care duc la structuri granulare (pentru care mărimea medie a granulelor este cuprinsă între 50—500 Å) sau la structuri fibroase de concreționare (pentru care lățimea medie a unei fibre este de ordinul 50 — 1 000 Å). Aceste structuri pot să apară ca structuri relativ omogene, regulate, întinse pe suprafețe de ordinul a 10 $\mu$ — și de asemenea ca zone restrînse, localizate (fig. 6, 7, 8).

2. Defecte produse de efectele „punctelor de deplasare" ilustrate de figura 9, care se datoresc unei topiri a substanței, într-o zonă restrînsă, urmată de o deplasare a atomilor și de resolidificare. Modelul acestor defecte (fig. 14 *a*) a fost explicat de Brinkman [17].

3. Defecte produse de asemenea de efectele „vîrfurilor termice", dar care constau într-un grad mai avansat de distrugere a rețelei cristaline, — înțelegînd prin aceasta o deplasare mai accentuată a substanței,



*a* *b*

Fig. 14. — Modele de defecte produse de iradiere în corpurile solide (după Seitz și Brinkman).

*a* — „points de déplacements"

*b* — bucle de dislocare datorită deformațiilor plastice.

ca în figurile 13 și 9*b*. Aceste deplasări se datoresc formării „inelelor de dislocație" și a defectelor tip „plasticity spikes" imaginate de Seitz [16], care pot determina o deformare plastică, cu formarea de bucle de dislocație (fig. 14 *b*).

## 6. CONCLUZII

*a*) Iradierea feritelor de mare permeabilitate, cu o structură foarte regulată, asemănătoare structurilor metalice, are ca efect o scădere însemnată a valorilor permeabilității magnetice, pînă la 35% pentru fluxuri de ordinul a $10^{18}$ n/cm$^2$. Aceste rezultate sînt similare cu rezultatele obținute pentru metale și pentru aliaje magnetice de mare permeabilitate, ca fierul pur și permalloy [7], [12], [13].

*b*) Iradierea produce de asemenea modificări accentuate ale structurii cristaline (ilustrate prin fig. 5—13), care se datoresc efectelor de tip „vîrfuri termice" (fig. 6, 7, 8), de tip „puncte de deplasare" (fig. 9) și de tip „bucle de dislocație" ca în figura 13.

De asemenea, am remarcat o structură particulară, foarte interesantă, de tip „domenii magnetice" (fig. 12) pe care intenționăm să o studiem ulterior mai detaliat.

*c*) Efectele iradierii, menționate mai sus, vin să confirme ipoteza noastră asupra asemănării comportării feritelor studiate de noi cu comportarea metalelor și aliajelor de mare permeabilitate.

Sensibilitatea la iradiere a feritelor studiate se pare că este datorită în mare măsură și prezenței Li și de asemenea faptului că aceste materiale magnetice oxidice au fost elaborate prin metoda sinterizării.

*Primită la redacție de la data 1 decembrie 1962*

## ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ МАРГАНЦА И ЛИТИЯ БОЛЬШОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

### РЕЗЮМЕ

Авторами были изучены эффекты облучения нейтронами, при интегральных потоках порядка $10^{18}$ нейтр/см$^2$ на мягкие магнитные материалы типа феррита в системах $Fe_2O_4Zn - Fe_2O_4Mn - Fe_2O_4Ni$ (с прямоугольной петлей гистерезиса) и $Fe_2O_4Zn - Fe_2O_4Mn - Fe_2O_4Li_2$ (высокой проницаемости).

Путем измерения главных магнитных характеристик после облучения, для ферритов большой проницаемости было найдено, что значения $\mu$ уменьшаются до 35% по сравнению с первоначальными значениями. Соотношение $\Delta\mu/\mu$ изменяется почти линейно с изменением потока нейтронов, а петля гистерезиса мало изменяет свою первоначальную форму.

С применением электронного микроскопа, были также изучены изменения в кристаллической структуре после облучения, выявляя при этом весьма интересные структурные изменения, некоторые из

них неизвестные до сих пор, но объяснимые на основе современных теорий относительно эффектов облучения твердого тела. Изученные структурные изменения появляются из-за эффектов облучения типа „thermal spikes", „displacement spikes" и „plastic spikes".

Следует подчеркнуть, что появляющиеся из-за точек термических напряжений дефекты, представленные в виде интересных зернообразных и игольчатых структур, имеют значительные размеры (500—1000Å). Эти дефекты вызываются главным образом местными перегревами в массе кристаллов, которые в меру своей интенсивности приводят к более или менее сильным изменениям в структуре и свойствах этих кристаллов.

Изменение магнитной проницаемости (уменьшение до 35% от первоначального значения) эквивалентно изменению, найденному другими авторами [7] для мягких *металлических* магнитных материалов типа фермаллой или чистое железо, что подтверждает ранее высказанное авторами суждение [11] относительно существующего сходства в поведении *окисных мягких магнитных материалов* и *металлических мягких магнитных материалов*.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение проницаемости в зависимости от магнитного поля для ферритов $P_B$:
a — интегральный поток $0{,}72 \cdot 10^{18}$ нейтр/см$^2$,
b — „ „ $1{,}70 \cdot 10^{18}$ нейтр/см$^2$,
c — „ „ $2{,}60 \cdot 10^{18}$ нейтр/см$^2$.

Рис. 2. — Изменение проницаемости в зависимости от магнитного поля для ферритов $P_M$:
a — интегральный поток $0{,}72 \cdot 10^{18}$ нейтр/см$^2$,
b — „ „ $1{,}70 \cdot 10^{18}$ „
c — „ „ $2{,}60 \cdot 10^{18}$ „

Рис. 3. — Максимальное относительное изменение проницаемости после облучения (%).

Рис. 4. — Вид структуры ферритов типа $P_M$ под электронным микроскопом до облучения.
*a* — Граничная зона ферритного кристалла (× 6 000).
*b* — Зона зернового роста ламеллярной структуры (× 6000)
*c* — Образцы зернового роста.
a) рост в виде спирали.
b) рост вокруг источника типа Фрэнк-Ред.

Рис. 5—13. — Виды структуры ферритов типа $P_M$ под электронным микроскопом после облучения потоком $2{,}6 \times 10^{18}$ нейтр/см$^2$.

Рис. 5. — Решетка ферритных кристаллов с деформированными границами между кристаллами (× 6000).

Рис. 6*a*, *b*. — Несовершенная зерновая структура, локализованная на поверхности кристаллов (*a* — × 6 000, × *b* — × 12 000).

Рис. 7 *a*, *b*. — Игольчатая структура, образованная вокруг центров разрушения, локализованных в массе кристаллов (× 6000).

Рис. 8 *a*, *b*. — Дислокационная игольчатая структура и зоны спекания (× 6000).

Рис. 9 *a*, *b*. — Структура типа „point de déplacement" (*a* — × 12000, *b* — × 6000).

Рис. 10. — Структура скольжения (× 6000).

Рис. 11. — Вид следа, оставленного заряженной частицей, пересекающей кристаллы (× 12 000).

Рис. 12 *a*, *b*. — Дислокационная структура, ориентированная подобно структурам магнитной области (*a* — × 6 000, *b* — × 12 000).

Рис. 13 *a*, *b*. — Петли дислокации, вызываемые дефектами типа „points de deplacement plastiques (*b* × 6000)

Рис. 14. — Образцы дефектов твердых тел, вызванных облучением (по Сэтцу и Бринкмэну):

*a* — „points de déplacements"

*b* — петли дислокации, вызванные пластическими деформациями.

## EFFETS DE L'IRRADIATION À NEUTRONS SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES DE MANGANÈSE ET LITHIUM, À GRANDE PERMÉABILITÉ

RÉSUMÉ

On a étudié les effets de l'irradiation à neutrons, pour des flux de l'ordre de $10^{18}$ n/cm$^2$, sur les matériaux magnétiques doux du type ferrite, appartenant aux systèmes : $Fe_2O_4Zn—Fe_2O_4Mn—Fe_2O_4Ni$ (à cycle hystérésis rectangulaire) et $Fe_2O_4Zn—Fe_2O_4Mn—Fe_2O_4Li_2$ (à grande perméabilité magnétique).

Par l'étude systématique des caractéristiques magnétiques après l'irradiation, on a mis en évidence le fait que, pour les ferrites de grande perméabilité, $\mu$ décroît jusqu'à 35% vers ses valeurs initiales. Le rapport $\Delta\mu/\mu$ présente une variation linéaire avec le flux de neutrons, et le cycle hystérésis change très peu de forme.

Les auteurs ont étudié aussi, au microscope électronique, la variation de la structure cristalline après l'irradiation, mettant en évidence des modifications très intéressantes de structure, parmi lesquelles un grand nombre de défauts qui n'ont pas encore été observés jusqu'à présent, mais qui peuvent être expliqués par les théories actuelles sur les effets de l'irradiation sur le corps solide.

Les modifications de structure observées sont dues aux effets de l'irradiation du type «points thermiques», «points de déplacements», et «points plastiques» (boucles ou figures de dislocations). On remarque aussi le fait que les défauts dus aux points thermiques, représentés par des structures granulaires et fibreuses intéressantes, ont des dimensions appréciables, de l'ordre de 500 — 1 000 Å.

Les défauts de structure observés s'expliquent en général par des surchauffes locales dans la masse cristalline, lesquelles ont été plus ou moins intenses, détérminant ainsi des modifications plus ou moins accentuées de la structure et des propriétés magnétiques.

La variation des propriétés magnétiques (le décroissement de $\mu$ jusqu'à 35%) est équivalente avec la variation mise en évidence par d'autres auteurs [7] pour des matériaux magnétiques doux métalliques, tels que le permalloys et le fer pur. Ce fait vient de renforcer l'hypothèse antérieure des auteurs [11] sur la ressemblance du comportement — dans certaines conditions — des matériaux magnétiques doux oxydiques du type ferrite, avec celui des matériaux magnétiques doux métalliques.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la perméabilité en fonction du champ magnétique, pour les ferrites $P_B$

*a* — flux intégral $0{,}72 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$,

*b* — flux intégral $1{,}70 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$,

*c* — flux intégral $2{,}60 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$.

Fig. 2. — Variation de la perméabilité en fonction du champ magnétique, pour les ferrites $P_M$

*a* — flux intégral $0{,}72 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$,

*b* — flux intégral $1{,}70 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$,

*c* — flux intégral $2{,}60 \cdot 10^{18}$ n/cm$^2$.

Fig. 3. — Variation relative maximum de la perméabilité après irradiation (%).

Fig. 4. — Aspects, au microscope électronique, de la structure des ferrites du type $P_B$ avant irradiation.

*a*. — Zone de frontière d'un cristal de ferrite (× 6 000).

*b*. — Zone de croissance granulaire, à structure lamellaire (× 6 000).

*c*. — Modèles de croissance granulaire.

*a* — croissance en spirale

*b* — croissance autour d'une source du type Frank-Read.

Fig. 5—13. — Aspects, au microscope électronique, des structures des ferrites du type $P_B$, après irradiation par un flux de $2{,}6 \times 10^{18}$ n/cm$^2$.

Fig. 5. — Réseau de cristaux de ferrite ayant les limites granulaires déformées (× 6 000).

Fig. 6*a*, *b*. — Structure granulaire imparfaite, localisée à la surface des cristaux (*a* — ×6 000) (*b* — ×12 000).

Fig. 7*a*, *b*. — Structure fibreuse formée autour des centres de destruction, localisés dans la masse des cristaux (× 6 000).

Fig. 8*a*, *b*. — Structure fibreuse de dislocations et zones de concrétions (× 6 000).

Fig. 9*a*, *b*. — Structure du type «point de déplacement» (*a* — × 12 000) (*b* — × 6 000).

Fig. 10. — Structure de glissement (× 6 000).

Fig. 11. — Aspect de la trace laissée par le passage d'une particule chargée, traversant les cristaux (× 12 000).

Fig. 12*a*, *b*. — Structure de dislocations orientée d'une maniere semblable à celle des structures de domaines magnétiques (*a* — × 6 000) (*b* — × 12 000).

Fig. 13 *a*, *b*. — Boucles de dislocation dues aux défauts du type « points de déplacement plastiques» (× 6 000).

Fig. 14. — Modèles de défauts produits par l'irradiation dans les corps solides (d'après Seitz et Brinkman).

*a* — « Points de déplacements ».

*b* — boucles de dislocation dues aux déformations plastiques.

## BIBLIOGRAFIE

1. L. NÉEL, *Ferromagnétisme et antiferromagnétisme*. Ann. Pyhs., **12**, Série 3, Mars-Avril (1948).
2. R. M. BOZORTH, *Ferromagnétisme*. New York, London, 1950.
3. S. V. VONSOVSKI, Jurnal de Phys. et le Radium, **20**, 23 (1959).
4. D. I. GORDON, R. S. SERY, R. E. FISCHELL, Nucleonica, **16** , 6 (1958).
5. В. В. КЛЮШКИН, Д.А.Н. **132**, 102 (1960).
6. A. I. SCHINDLER, E. L. SALCOVITZ, G. S. ANSELL, J. Appl. Physics, **30**, 282 (1959).
7. G. BIORCI, A. FERRO, G. MONTALENTI, Il Nuovo Cimento, **XX**, *4*, 617 (1961).
8. Н. М. ОМЕЛЬЯНОВСКАЯ, Атомная энергия, 7, 66 (1959).
9. E. I. SALCOVITZ, G. C. BAILLEY, A. J. SCHINDLER, J. Appl. Physics, **29**, 12 (1958).
10. H. FORESTIER, G. EISCHEN, G. GINOT-GUILLAIN, C. R., **243**, 1842 (1956).

11. E. LĂBUȘCĂ, N. ANDREESCU, I. TEODORESCU, I. MIRION, St. cerc. fiz., *2*, 364 (1960); St. cerc. fiz., *3*, 768 (1960).
12. E. I. SALKOVITZ et al., *International Conf. on Solid State Physics in Electronics, Brussels, 1958*. London, 1960, 808.
13. W. E. HENRY, E. I. SALKOVITZ , Journ. Appl. Phys. Suppl., **30**, 278 S (1959).
14. E. LĂBUȘCĂ, N. ANDREESCU, St. cerc. fiz., *3* (1961); Rev. de Phys., *1* (1962).
15. H. I. VAN BUEREN, *Imperfections in Crystals*. Amsterdam, 1960.
16. F. SEITZ, J. S. KOEHLER, Solid State Physics, **2**, 507 (1956).
17. J. A. BRINKMAN, J., Appl. Physica, **25**, 961 (1954).
18. L. H. JENKINS, F. W. YOUNG, ORNL, *2829* (1959).
19. Е. В. КОЛОНЦОВА, М. И. ЖЕСТОВСКАЯ, Кристаллография, **5**, 56 (1960).
20. R. CHANG, J. Appl. Phisics, **28**, 385 (1957).
21. NOGGLE, STIEGLE, ORNL, *2829*, 89 (1959).
22. E. RUEDL, P. DELAVIGNETE, J. Appl. Phys., **32**, *11*, 2492 (1961).
23. R. WALKER, J. Nuclear Materials, **2**, *2*, 147 (1960).

# CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ DE METALURGIA PULBERILOR

Laboratorul de tehnologie siderurgică al Academiei de Științe Slovace și Institutele de specialitate ale Ministerului Siderurgiei Cehoslovace au organizat între 17—20 septembrie 1962, în localitatea Smolenice (lîngă Bratislava), Conferința internațională de metalurgia pulberilor.

La această conferință, numeroși oameni de știință, din U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, R. P. Polonă, R. D. Germană și Suedia, au prezentat un număr de 23 comunicări din domeniul metalurgiei pulberilor.

Primele comunicări au tratat despre *Stadiul științei în domeniul metalurgiei pulberilor, în R.S.C.* (J. Kubelik) și *Dezvoltarea industrială în domeniul metalurgiei pulberilor în R.S.C.* (J. Daněk).

Dintre problemele cele mai noi și de perspectivă s-a prezentat comunicarea : *Cercetarea defectelor de rețea la reniu* (I. N. Franțevici, T. Sijanovskaia — U.R.S.S.). S-a cercetat natura distorsiunilor rețelei cristaline a reniului în legătură cu diferite moduri de deformare a lui și s-au studiat mecanismele proceselor de recristalizare la temperatură joasă, ale acestui metal.

S-au prezentat rezultatele cercetărilor röntgenografice ale proceselor de durificare, regenerare și recristalizare ale reniului deformat, în condițiile compresiunii monoaxiale și multilaterale, în cazul reniului de mare puritate (99,94 %).

Prin folosirea analizei armonice a curburii liniilor de difracție, s-a stabilit că lățirea liniilor de difracție în cazul compresiunii multilaterale a reniului este provocată de microdistorsiuni ale rețelei și este funcție de densitatea dislocațiilor.

Pe baza rezultatelor obținute, autorul explică procesul de recristalizare la temperatură joasă a reniului deformat multilateral, prin mărirea energiei interne de deformare care se acumulează în rețeaua cristalină.

Un loc important în lucrările conferinței l-a ocupat problema sinterizării materialelor cu refractaritate ridicată, obținute prin metodele metalurgiei pulberilor, în cadrul căreia s-au prezentat comunicările :

*Sinterizarea activată a combinațiilor de înaltă refractaritate* (G. V. Samsonov — U.R.S.S.), cu referire la borurile, carburile și nitrurile refractare ale metalelor de tranziție și de asemenea la nitrura de siliciu și aliajele din sistemul bor—carbon—azot ;

*Sinterizarea sistemului metal-oxid* (V. Rutkovski — R.P.P.), insistîndu-se asupra mecanismului de interacțiune a celor două faze diferite, în prezență (faza metalică, ductilă și faza oxid, dură și refractară), datorită reacțiilor ce au loc la temperatură înaltă în timpul sinterizării ;

*Cercetarea aliajelor Ni—Al—Mo, utilizate ca materiale stabile la temperaturi înalte* (K. Müller — R.D.G.) și

*Unele considerații asupra sinterizării oxizilor refractari* (S. G. Tresviatki — U.R.S.S.).

Problema sinterizării în prezența unei faze lichide privită atît din punctul de vedere teoretic al solubilității reciproce între faza lichidă și faza solidă, cît și din punct de vedere practic, deosebit de importantă, întrucît pe această cale se obțin o serie de materiale sinterizate cu multiple utilizări tehnice, a fost discutată în cadrul comunicărilor :

*Cinetica creșterii grăunților dispersi în prezența fazei lichide* (B. Čech-R.S.C.), cu referire la sistemele : Fe—Cu, WC—Co, TiC—Ni, $Cr_3C_2$—Ni, și

*Contribuții asupra cineticii sinterizării în prezența fazei lichide* (V. Procházka—R.S.C.), cu referire la sistemul Cu—Pb.

Unele comunicări au prezentat studiul îmbunătățirii proprietăților materialelor sinterizate, prin tratamente de suprafață :

*Despre tratamentul de suprafață al oțelurilor sinterizate* (F. Eisenkolb — R.D.G.) și

*Influența adaosurilor de mici cantități de sulf asupra închiderii porilor și aptitudinea de sinterizare a fierului cementat la suprafață* (S. Bockstiegel — Suedia).

În domeniul proprietăților mecanice ale materialelor sinterizate au fost prezentate comunicări atît cu caracter teoretic cît și practic.

*Proprietățile mecanice ale materialelor obținute prin metodele metalurgiei pulberilor* (G. C. Pisarenko, V. T. Troscenko — U.R.S.S.), cu aplicații la două clase de materiale : materiale refractare, cu bază de combinații rezistente la temperaturi înalte de tip : carburi, oxizi etc., și materiale cu porozitate mare alcătuite din metale cu plasticitate ridicată.

În comunicarea intitulată *Cercetarea proprietăților mecanice la aliajele dure* (E. Hirschfeld — R.S.C.), autorul a prezentat bazele clasificării aliajelor dure și metodele raționale de cercetare a proprietăților acestor materiale.

În comunicarea lui E. Navara (R.S.C.) intitulată *Cercetarea proprietății de uzură prin frecare a elementelor structurale din oțelurile sinterizate*, s-au prezentat rezultatele încercărilor de măsurare a rezistenței contra aderenței, la rece, a materialelor de fricțiune cu bază de oțel, sinterizate. De asemenea s-a propus un aparat care dă posibilitate să se măsoare și să se înscrie mișcarea discontinuă a unei bile din oțel, acționată elastic, în vederea înregistrării alurii coeficientului de frecare, simultan cu măsurarea rezistivității electrice între suprafața de încercat și bilă.

În legătură cu materialele metalice sinterizate cu porozitate înaltă, obținute prin metodele metalurgiei pulberilor și utilizate de obicei ca filtre metalice, s-au prezentat comunicările :

*Obținerea și utilizarea filtrelor metalice în R.D.G.* (E. Strobel—R.D.G.) în care autorul se referă la :

— Obținerea și utilizarea filtrelor din pulberi de bronz sinterizate ;

— Obținerea filtrelor din pulbere de fier, utilizate în instalațiile de purificare a uleiurilor hidraulice.

S-au prezentat rezultatele obținute în vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune, prin adaosuri de pulberi de cupru sau aliaje de cupru, la pulberile de fier :

— Obținerea filtrelor cu mare rezistență la coroziune și temperatură ridicată, din pulberi de oțeluri aliate preparate prin metoda pulverizării oțelului cu adaosuri de elemente de aliere sau prin metoda coroziunii intercristaline.

— Obținerea filtrelor de configurație complicată, prin turnare în pastă, din pulberi de bronz, de oțeluri aliate și fier, cu mărime de grăunte de pînă la 0,1 mm.

— Obținerea filtrelor cu porozitate foarte mare din fibre metalice.

— Obținerea filtrelor din mase plastice utilizînd pulberi din mase plastice.

În cadrul conferinței s-au mai prezentat de asemenea comunicări în legătură cu obținerea pulberii de fier, noi materiale metaloceramice de fricțiune, adaosuri de carburi în aliajele dure din sistemul WC—Co, obținerea pieselor din nitrură de siliciu prin turnarea în pastă, progrese în domeniul materialelor aşchietoare de mare putere, sinterizate etc.

Prin nivelul ridicat din punct de vedere teoretic, cît și prin aspectele practice ce s-au desprins din acestea, conferința a constituit o afirmare pe plan mondial și o trecere în revistă a unora din cele mai importante realizări din domeniul metalurgiei pulberilor.

*A. Protopopescu*

## A V-a CONFERINȚĂ A TURNĂTORILOR DIN R. P. POLONĂ

Între 12 și 14 octombrie 1962, la Lodz, a avut loc cea de-a cincea conferință anuală a turnătorilor din R. P. Polonă, organizată de Academia de Științe Polonă și Asociația turnătorilor polonezi. Conferința anuală se ține de fiecare dată în alt centru industrial. La conferință a participat un număr mare de ingineri din producție, cercetători și cadre didactice din turnătoriile și institutele poloneze, precum și delegați din R. S. Cehoslovacă, R. P. Ungară, R. D. Germană, R. S. F. Iugoslavia, Italia și R. P. Romînă.

Conferința a fost deschisă de prof. dr. ing. I. Szreniawski, președintele filialei din Lodz a Asociației turnătorilor polonezi și decanul facultății de tehnologie mecanică de la Institutul politehnic din Lodz.

Au fost prezentate nouă referate, dintre care opt au fost publicate în prealabil în nr. 8/9—1962 al revistei de specialitate „Przeglad Odlewnictwa".

În comunicarea *Cercetări privind suprafața și stratul superficial al pieselor cu pereți subțiri turnate din fonte*, I. Szreniawski arată influența granulației, a tipului liantului și umidității asupra netezimii suprafeței, defectelor din stratul superficial al pieselor turnate.

P. Ianuszewicz și A. Czajka în comunicarea lor au vorbit despre metoda de determinare a coeficientului de compresibilitate a amestecurilor în condiții asemănătoare cu acelea existente în formă după umplerea acesteia cu metal.

L. Lewandowski în comunicarea *Anizotropia rezistenței amestecurilor de formare în stare crudă* ajunge la concluzia, pe baza analizei unor date teoretice și experimentale, că granulația nisipului nu influențează rezistența amestecurilor, ci numai forma lor. Se arată în continuare anizotropia rezistenței amestecurilor, care influențează mai ales asupra curgerii acestora.

A. Bydalek a vorbit despre posibilitatea folosirii criteriului capacității de umplere a formei la calculul rețelelor de turnare, iar W. Longa despre metoda de calcul a diferitelor tipuri de maselote (obișnuite, cu înveliș exotermic, izolate etc.) cu viteză mică de răcire (BiR $\leqslant$ 0,1). S-a indicat o formulă de bază pentru calculul alimentării piesei de către maselotă.

Z. Felecki în lucrarea *Influența vitezei de solidificare asupra structurii și rezistenței aliajelor de zinc* arată legătura dintre dimensiunile dendritelor (care influențează rezistența la tracțiune și duritatea aliajelor) și viteza de solidificare.

J. Raczka în lucrarea *Viteza de descompunere a cementitei eutectoide în stadiul al doilea de grafitizare a fontei maleabile cu inima neagră* stabilește influența siliciului și carbonului asupra

numărului și dimensiunilor separărilor de carbon de recoacere, indicînd o formulă de calcul a duratei de grafitizare în stadiul al doilea în funcție de diferiți factori.

J. Piaskowski a prezentat date privind influența diametrului probelor asupra cineticii grafitizării fontei albe în intervalul de temperatură 850—950°.

A. Iankowski a vorbit despre cubiloul cu aer preîncălzit, cu reducere limitată a $CO_2$. Gazele sînt captate mai sus de zona de topire. Consumul de cocs 10—11%, temperatura fontei 1 440—1 460°C, temperatura aerului 350—450°C, conținutul de $CO_2$ în gaze la nivelul ușii de încărcare, 15—16%. Cubiloul lucrează cu rezultate bune la fabrica de utilaj de construcție din Lodz.

Zd. Eminger (Cehoslovacia) a prezentat date privind producerea pieselor de turbine de gaze din aliaje refractare cu forjabilitate limitată.

După terminarea conferinței delegații au vizitat turnătoria fabricii din Lodz de armături și cazane, pentru instalațiile de încălzire centrală, cu capacitate de 15 000 tone piese bune pe an. Piesele se toarnă din fontă cenușie, grosimea medie a peretelui lor fiind de 7 mm. Majoritatea pieselor sînt încercate la presiune de 6—8 atm. Turnătoria este complet mecanizată. Cubilourile folosesc aer preîncălzit, elaborînd fontă la temperatura de 1 400—1 450°C.

La fabrica de utilaje de construcții din Lodz s-a putut vedea modul cum a fost pusă în funcțiune metoda poloneză de introducere a magneziului în fontă (sub formă de bare la partea inferioară a oalei tip tambur) în vederea obținerii grafitului nodular. Această metodă asigură rezultate constante (un grad constant de asimilare a magneziului și deci structuri și proprietăți practice identice) ceea ce nu se constată la celelalte metode cunoscute. În exploatare metoda este simplă și sigură. Consider că această metodă ar putea fi încercată și folosită cu succes și în turnătoriile noastre.

S-a vizitat de asemenea Institutul de turnătorie din Cracovia, o mare unitate de cercetare tehnico-științifică a Poloniei populare, care elaborează cca 150 de lucrări pe an, avînd un efectiv de peste 100 de cadre cu studii superioare (ingineri și cercetători). Personalul științific folosește metode multilaterale de cercetare și aparatură modernă de experimentare.

În sectorul materialelor de formare se efectuează cercetări privind proprietățile amestecurilor de formare pe baza nisipurilor indigene și a lianților noi; studiul proprietăților formelor la temperaturi ridicate, determinarea umidității cu ajutorul izotopilor radioactivi. Rezultate foarte interesante s-au obținut în domeniul confecționării modelelor epoxidice, a modelelor metalizate etc. În sectorul de încercări mecanice ale aliajelor de turnătorie se cercetează mecanismul formării tensiunilor interne folosind metoda fotoelasticității, uzura și proprietățile mecanice la încercări statice și dinamice.

În sectorul de fizica metalelor se lucrează la trasarea curbelor TTT, pentru oțeluri și fonte, la studiul fontelor maleabile și a celor cu grafit nodular.

Rezultate interesante au obținut cercetătorii care lucrează în domeniul coroziunii și emailării.

*L. Sofroni*

Г. С. БЕРГЕР, *Флотируемость минералов* (Flotabilitatea mineralelor) Госгортехиздат, Москва, 1962, 263 p.

Cerinţele tot mai mari de materii prime minerale ale diferitelor ramuri ale industriei moderne, în continuă dezvoltare, impun valorificarea atît de zăcăminte de substanţe minerale utile, pînă în prezent nevalorificabile din punct de vedere tehnico-economic, cît şi de zăcăminte de minerale şi roci care în trecut nu prezentau interes.

Dintre metodele de preparare care intră în discuţie, cea mai importantă rămîne flotaţia, care se aplică pe scară din ce în ce mai mare.

Ca urmare, lucrarea *Flotiruemosti mineralov* a lui Berger prezintă interes mai ales pentru cei ce se ocupă cu stabilirea celor mai adecvate tehnologii de lucru la flotaţia diferitelor substanţe minerale utile.

În lucrare se tratează principalele probleme legate de flotabilitatea a peste 200 minerale, luîndu-se ca bază clasificarea făcută de M. A. Eigheles, şi avînd la dispoziţie un vast material de cercetare publicat în lucrările lui Mitrofanov, Bogdanov, Eigheles, Polkin, Plaxin, Gaudin, Taggart ş.a., precum şi date ale unor cercetări efectuate sub conducerea autorului.

Lucrarea cuprinde 11 capitole şi o serie de anexe conţinînd date suplimentare referitoare la unele probleme tratate în text.

În primul capitol, intitulat *Tehnica separării fracţiunilor monominerale*, după ce se arată modul de pregătire a probei în vederea separării fracţiunilor monominerale, se trec în revistă principalele metode folosite în acest ultim scop, ca : metodele gravitaţionale (micropannerul Müller, separarea în lichide grele, diferite tipuri de centrifuge de laborator ş.a.), metodele electrice (separator electromagnetic, separator electrostatic, separator dielectric), precum şi un dispozitiv de laborator, special pentru purificarea fracţiunilor separate.

În capitolul II sînt prezentate principalele metode de cercetare a flotabilităţii mineralelor, grupate în metode indirecte şi metode directe.

Printre metodele indirecte sînt incluse : determinarea unghiului de contact (instalaţia Rebinder), determinarea rezistenţei de aderare a particulelor minerale la bulele de aer (aparatul utilizat de Bogdanov şi cel utilizat de Klassen), determinarea potenţialului electrocinetic de la suprafaţa particulelor minerale (folosind metoda electroosmotică), cercetarea fixării reactivilor de flotaţie la suprafaţa particulelor minerale (cu diferite metode, dintre care metoda autoradiografiei prezintă cel mai mare interes).

Metodele directe de cercetare a flotabilităţii mineralelor constau în executarea de experienţe de flotaţie, fie utilizînd aparate de cea mai simplă construcţie, fie utilizînd maşini de flotaţie de laborator.

Dintre cele mai elementare aparate de flotație, folosite în scopul acestui gen de cercetări, se menționează între altele aparatul Eighels, tubul Maiada (pentru flotația cu spumă), aparatul, Lifșiț, tubul Hallimond, varianta verticală a tubului Hallimond (pentru flotația fără spumă) precum și tubul pentru flotația cu aer degajat din soluție. În continuare sînt prezentate diferite tipuri de construcții de mașini de flotație de laborator precum și tehnica experimentării în asemenea mașini.

Pentru determinarea vitezei de flotație a mineralelor — criteriu de apreciere important în cadrul unor asemenea cercetări — sînt date formulele stabilite de Beloglazov și Mitrofanov.

În încheierea acestui capitol se face o scurtă trecere în revistă a principalilor factori care influențează asupra comportării mineralelor în flotație (mărimea particulelor minerale supuse flotației, cantitatea și mărimea bulelor de aer, densitatea mediului în care se flotează, durata flotației, regimul reactivilor utilizați ș.a.).

În capitolul III se face — conform clasificării clasice cunoscute — o sumară prezentare a reactivilor folosiți la flotația substanțelor minerale utile.

În capitolele următoare (IV—XI) sînt expuse probleme legate direct de flotabilitatea diferitelor categorii de substanțe minerale utile, care sînt grupate în general în conformitate cu clasificarea lui Eighels. La fiecare mineral luat în discuție se prezintă mai întîi o serie de date de ordin fizic și mineralogic-petrografic. Autorul — pe baza datelor experimentale avute la dispoziție — consideră că în multe cazuri structura rețelei cristaline este corelată cu comportarea la flotație a mineralului respectiv.

Pornind de la rezultatele cercetărilor efectuate în acest domeniu, autorul distinge flotabilitatea naturală a anumitor minerale, de flotabilitatea creată în mod artificial. Proprietatea de flotabilitate naturală aparține unui număr limitat de minerale (talcul, grafitul, sulful, unele mice, acidul boric ș.a.) care prezintă în stare naturală o suprafață cu un înalt grad de hidrofobie.

Majoritatea mineralelor pot fi separate prin flotație numai după o tratare cu anumiți reactivi care provoacă hidrofobia sau hidrofilia suprafeței lor, mărind sau micșorînd astfel flotabilitatea.

Principalele elemente avute în vedere la tratarea flotabilității diferitelor minerale sînt: mărimea particulelor de flotat, reacțiunea suprafeței lor cu reactivii, tipul, calitatea și cantitatea de reactivi utilizați, durata flotației, pH-ul tulburelii etc. În unele cazuri regimul de flotație este caracterizat suficient de complet prin determinarea condițiilor de sorbție a reactivilor, a celor de spumare, precum și a celor de realizare a domeniului de pH în care reactivii aleși acționează în modul cel mai eficient.

Capitolul IV tratează problema flotabilității metalelor native (aur, argint, cupru) și a sulfurilor de metale grele (galena, blenda, calcopirita, calcozina, bornitul, covelina, pirita, pirotina, marcasita și alte sulfuri de metale grele).

Capitolul V se ocupă de flotabilitatea mineralelor nemetalice apolare (grafitul, diamantul, sulful nativ, ozocherita, acidul boric, talcul și pirofilititul) iar capitolul VI de flotabilitatea cărbunelui.

În continuare, în capitolul VII se tratează flotabilitatea mineralelor oxidate de metale colorate (malachit, azurit, crizocol, ceruzit, anglezit, wulfenit, piromorfit, șmitsonit, calamina ș. a.).

Flotabilitatea unor minerale polare sub formă de săruri (carbonați, sulfați, fosfați, wolframați, săruri de metale alcalino-pămîntoase, borați ș.a.) face obiectul capitolului VIII.

În ultimele trei capitole ale lucrării se tratează flotabilitatea oxizilor (cuarț, casiterit, rutil, hematit, magnetit, cromit, piroluzit, psilomelan, ilmenit ș.a.) în capitolul IX, flotabilitatea silicaților și aluminosilicaților, în capitolul X și flotabilitatea sărurilor solubile ale meta-

lelor alcaline și alcalino-pămîntoase (silvina, halit, carnalit, mirabilit, polihalit ș.a.) în capitolul XI.

Cele 7 anexe cuprind date referitoare la unele proprietăți fizice și electrice ale mineralelor, precum și în legătură cu anumite probleme tratate în text.

Bibliografia citată include în cele 177 titluri multe din lucrările publicate în acest domeniu.

Lucrarea, scrisă în mod concis și sistematic, fără să cuprindă toate datele publicate pînă în prezent în legătură cu problema tratată, prezintă în special un interes practic prin indicațiile ce le dă în legătură cu flotabilitatea a peste 200 tipuri de minerale. Ea constituie un îndreptar util pentru specialiștii care se ocupă cu probleme legate de stabilirea celor mai indicate regimuri de lucru la flotația diferitelor substanțe minerale utile.

*C. Pandelescu*

W. D. WILKINSON, *Uranium Metallurgy, Volume I, Uranium process metallurgy. Interscience Publishers*, New York, 1962, 755 p.

Metalurgia uraniului. Volumul 1. Procesele metalurgiei uraniului.

Unul dintre domeniile științei și tehnicii care a cunoscut în epoca noastră o dezvoltare excepțională este acela al științei și tehnicii nucleare.

La aceasta au contribuit aproape toate domeniile științei și tehnicii, între care metalurgia a avut un aport deosebit.

Principalul element folosit în tehnica nucleară este fără îndoială uraniul. Extragerea uraniului metalic din minereurile care-l conțin este încă o problemă destul de dificilă și costisitoare. Necesitățile crescînde de uraniu metalic, reclamate de industria atomică, au dus însă la crearea de procedee de extragere noi, mai economice, adaptate diferitelor categorii de minereuri.

O dezvoltare mare a luat de asemenea aplicarea metodelor de preparare, în vederea realizării unei concentrări prealabile a minereurilor de uraniu.

În același timp au fost create și adaptate procedee de separare și purificare a produselor de fisiune din combustibilul nuclear uzat al reactoarelor.

Pînă în prezent, au fost publicate în acest domeniu extrem de numeroase lucrări, care tratează însă numai anumite aspecte ale problemelor legate de metalurgia uraniului.

Lucrarea *Uranium Metallurgy* a lui Wilkinson reprezintă o cuprinzătoare trecere în revistă a proceselor, procedeelor și a principiilor acestora, aplicate în metalurgia uraniului. Este prima încercare făcută de a selecta, interpreta și organiza într-un mod cît se poate de sistematic, vastul material pus la dispoziție de literatura de specialitate din toată lumea.

Lucrarea este împărțită în șase capitole, fiecare prevăzut cu o bibliografie care include un număr apreciabil de titluri.

În primul capitol, se trec mai întîi în revistă principalele minerale și asociații de minerale de uraniu, subliniindu-se faptul că procedeele de prelucrare aplicate minereurilor de uraniu, în vederea extragerii uraniului, diferă după natura și compoziția minereurilor tratate.

În continuare, după ce se scoate în evidență necesitatea aplicării unor operații de preparare prin care se urmărește ca din minereurile, în general cu conținut redus de uraniu, să se obțină concentrate bogate, din care extracția metalului se poate face mai ușor și mai ieftin, se dau unele principii privind determinarea celui mai indicat flux tehnologic de preparare.

Se trec apoi în revistă metodele de preparare-concentrare-extracție aplicabile minereurilor de uraniu, pe care autorul le grupează în metode uscate și metode umede, ambele putînd fi atît fizice cît și chimice.

În categoria metodelor uscate fizice sînt cuprinse : sfărîmarea, și clasarea, separarea electrostatică și magnetică și separarea electronică.

Metodele uscate chimice includ tratarea termică a minereului, în vederea separării uraniului sub formă de compuși volatili, care apoi pot fi condensați. Între aceste metode sînt menționate halogenarea uraniului, obținîndu-se uraniu sub forma unui compus volatil, clorurarea la temperatură înaltă, cînd se obține $UCl_4$ gazos care poate fi condensat în apă, fluorurarea uraniului, cu obținerea directă a hexafluorurii de uraniu volatile.

Acest tratament este în unele cazuri precedat de o prăjire oxidantă sau reducătoare. Astfel, hexafluorura de uraniu poate fi obținută prin reducerea concentratului de $U_3O_8$, cu amoniu sau hidrogen, la $UC_2$ și apoi fluorurarea acestuia. De asemenea, plecînd de la $UO_3$, prin reducerea acestuia la $UO_2$, care se supune apoi unui tratament cu HF (hidrofluorurare) se obține $UF_4$. Autorul menționează că în practică este probabil inexistent un procedeu de prelucrare a minereurilor de uraniu care să utilizeze exclusiv metode uscate. Astfel, de exemplu, în cazul clorurării, este convenabil ca produsul gazos obținut să fie condensat în apă.

În categoria metodelor umede fizice sînt incluse : măcinarea (prealabilă operațiilor de leșiere), flotația, metodele gravitaționale de concentrare (zețaj, mese, separare în suspensii grele), precum și decantarea și filtrarea.

În ceea ce privește metodele umede chimice aplicate minereurilor de uraniu, acestea sînt mult mai variate și mai complexe decît cele uscate, fiind de altfel și cele mai des utilizate.

Tratamentul chimic umed al minereurilor de uraniu cuprinde extragerea uraniului din minereu prin leșiere (tratarea minereului cu un solvent pentru a dizolva uraniul cît mai selectiv posibil), urmată de recuperarea uraniului din soluție. Aceste operații sînt prezentate în cadrul a numeroase subcapitole ale capitolului I.

Astfel, se trec în revistă principalele metode de leșiere precum și reactivii solvenți cei mai întîlniți, a căror utilizare este determinată de natura și complexitatea minereurilor tratate.

În continuare sînt prezentate metodele de recuperarea uraniului, care pot fi grupate, în linii mari, în : recuperarea prin precipitare, recuperarea prin extracție lichid-solid sau extracție cu schimbători de ioni, recuperarea prin extracție lichid-lichid sau extracție cu solvenți și recuperarea uraniului ca subprodus la obținerea altor metale sau materiale.

O dată cu prezentarea metodelor și a aparaturii folosite sînt date explicații concise și foarte clare atît asupra principiilor de bază cît și asupra fenomenelor fizice și chimice care au loc. De asemenea, în numeroase rînduri se dau rezultate obținute prin aplicarea metodelor prezentate, indicîndu-se principalele caracteristici care trebuie avute în vedere la aplicarea metodelor respective.

Capitolul 2 este consacrat tratării unor probleme legate de *reducerea și purificarea uraniului.*

După ce sînt indicați principalii factori care trebuie luați în considerare la alegerea metodei ce va fi utilizată (gradul de reducere, puritatea necesară a produsului final, costul reactivilor și eficiența cerută), sînt trecute în revistă mai întîi metodele de reducere termochimică și apoi metodele utilizate pentru obținerea uraniului de înaltă puritate.

Între metodele de reducere termochimică sînt prezentate : reducerea cu magneziu, reducerea cu calciu, reducerea carbotermică a oxidului de uraniu, reducerea electrocarbotermică a $UO_2$ și reducerea silicotermică a $U_3O_8$.

În ceea ce privește metodele de obținere a uraniului de înaltă puritate se menționează mai întîi faptul că în general sînt necesare mai multe trepte de rafinare care în mod obișnuit

cuprind rafinarea electrolitică, îndepărtarea impurităților din metalul topit, tratamentul uraniului în stare solidă și uneori trecerea metalului într-un compus chimic pentru retratare.

În continuare, sînt indicate principalele metode utilizate în acest scop, și anume: îndepărtarea impurităților volatile (obișnuit: hidrogen, calciu, magneziu, crom, mangan și metale alcaline) prin menținerea topiturii de uraniu în vid, topirea zonară, rafinarea prin liquație și retopire, rafinarea electrolitică, purificarea prin difuzie ș.a.

În capitolul 3 sînt tratate problemele legate de prelucrarea uraniului metalic. Se face mai întîi o comparație între procedeele utilizate în acest scop în cazul metalelor obișnuite precum și în cazul uraniului metalic. În continuare sînt prezentate diferitele metode și procedee utilizate la prelucrarea uraniului metalic, ca: topirea uraniului și aliajelor sale (topirea în arc, topirea în inducție etc.), turnarea uraniului (prepararea șarjei, transportul topiturii de uraniu, practica turnării, turnarea centrifugală, turnarea prin injecție și metode speciale de turnare etc.); sînt tratate apoi problemele de prelucrare mecanică în vederea obținerii barelor, benzilor, sîrmelor și țevilor de uraniu, și studiul sudurii uraniului, acoperirii uraniului și aliajelor de uraniu, precum și al prelucrării prin așchiere a uraniului metalic în vederea realizării de piese (strunjire, tăiere, rabotare, perforare, filetare etc.).

Pentru fiecare caz în parte sînt descrise utilajele și, destul de amănunțit, metodologia de lucru ce trebuie avută în vedere.

Capitolul 4 se ocupă cu *metalurgia pulberilor de uraniu*. În introducerea acestui capitol se menționează scopul și avantajele tehnicii metalurgiei pulberilor. În continuare sînt prezentate: metodele de obținere a pulberilor de uraniu și de anumiți compuși ai uraniului (hidruri, carburi, oxizi, aluminiuri), studiul caracteristicilor pulberilor (compoziția granulometrică, densitatea, piroforicitatea și explozibilitatea), studiul proprietăților compactelor din pulberi (duritate, ductibilitate, densitate, rezistență, porozitate, conductivitate termică), efectul iradierii compactelor de uraniu, precum și procesele de prelucrare a pulberilor de uraniu (deformare plastică, presare la cald, extruziune la cald, topire, presare la rece, sinterizarea pulberilor de uraniu presate la rece etc.).

Acest capitol tratează de asemenea problema *metalurgiei pulberilor de aliaje de uraniu* (obținerea acestora, realizarea de compacte, cermeturi și compacte infiltrate, forme speciale, studii de metalurgie fizică ș.a.).

Capitolul 5 se ocupă de problemele privind separarea și purificarea combustibilului nuclear uzat al reactoarelor.

După ce se arată necesitatea retratării metalurgice a acestui material, arătîndu-se elementele specifice care trebuie luate în considerare în timpul operațiilor respective, se prezintă apoi principalele metode utilizate. Acestea sînt grupate în metode hidrometalurgice (dizolvarea elementelor combustibile, procedeul de extracție cu solvent, procedeul prin precipitare și procedeul prin metoda absorbției sau cu schimb de ioni) și metode pirometalurgice (topire rafinantă, procedeul volatilizării, distilare în vid, electrorafinare, extracția lichid-metal, topire zonară, retratare prin cristalizare fracționată ș.a.).

Ultimul capitol, al 6-lea, se ocupă cu probleme de protecția muncii în cadrul operațiilor de metalurgia uraniului.

După ce mai întîi se fac unele considerații cu caracter teoretic privind radioactivitatea uraniului, se indică principalele măsuri de protecția muncii ce se impune a fi luate în cadrul unităților în care intervin asemenea operații.

Lucrarea este completată cu o serie de anexe ce cuprind o listă cu mineralele de uraniu și principalele lor caracteristici fizice, chimice și mineralogice, precum și unele date termodinamice care prezintă interes în metalurgia uraniului.

Bibliografia citată la sfîrșitul fiecărui capitol include 557 titluri, care dau astfel posibilitatea unei vaste documentări celor ce vor să adîncească anumite probleme.

De asemenea lucrarea este bogat și judicios ilustrată cu schițe, scheme, diagrame și tabele, care valorifică urmărirea textului.

În concluzie, considerăm că modul în care este prezentat vastul material prelucrat, claritatea și concisiunea expunerii, precum și nivelul științific la care sînt tratate fenomenele ce stau la baza diferitelor procese trecute în revistă, dau lucrării o valoare deosebită. Ea este utilă cercetătorilor și inginerilor care activează în instituții cu profil tehnic-științific sau în diferitele ramuri ale industriei, ce se ocupă cu studiul problemelor legate de obținerea și utilizarea uraniului metalic.

*C. Pandelescu*

McLEAN, *Mechanical properties of metals* (Proprietățile mecanice ale metalelor), Edit. John Willey & Sons, 1962, 401 p.

Proprietățile mecanice ale materialelor metalice determină în mod hotărîtor utilizările concrete ale fontei, oțelurilor și aliajelor neferoase în toate domeniile industriale (în primul rînd în construcțiile de mașini). Deși există o cantitate considerabilă de date practice acumulate în decursul unor perioade îndelungate de timp, literatura științifică actuală cuprinde prea puține lucrări în care să se expună bazele teoretice ale fenomenelor care determină principalele caracteristici mecanice ale metalelor și aliajelor lor. Cartea lui Mc Lean este de aceea binevenită în acest sens, deoarece aruncă lumină tocmai în privința unor cauze destul de greu de evidențiat pe cale experimentală ale comportării metalelor la solicitări mecanice simple sau complexe.

Atrage atenția locul considerabil rezervat de autor explicării mecanismului prin care diferite defecte structurale ale rețelei cristaline a materiei metalice (precum și forțele atomice) se combină între ele spre a produce proprietăți mecanice de valoare dată. Imperfecțiunile în metalele pure își manifestă în diferite moduri influența asupra valorii proprietăților mecanice. Astfel, densitatea de dislocații apărută ca urmare a deformării plastice este interpretată prin prisma efectului pe care îl are asupra comportării probelor mecanice la alungire și compresiune. Limitele dintre grăunții metalului pur acționează tot ca defecte în rețea, fiind concepute ca straturi atomice amortizoare cu o grosime de 2—3 atomi. În sfîrșit, concentrările de defecte punctiforme în așa-zisele locuri vacante sînt supuse unei analize teoretice amănunțite în legătură imediată cu modul în care influențează asupra proprietăților mecanice. Tot prin teoria dislocațiilor se explică legile curgerii plastice a metalelor și aliajelor supuse la eforturi de tracțiune, compresiune, torsiune etc.

O atenție deosebită se acordă problemelor legate de ecruisarea metalelor pure la dimensiunea monocristalelor, examinîndu-se totodată influența temperaturii, vitezei de deformare și a dimensiunii grăunților. Merită de reținut extinderea analizei teoretice a curbelor tensiune-alungire pentru temperaturi foarte scoborîte (pînă aproape de 4°K). În legătură cu generalizarea unor afirmații teoretice legate de aceste fenomene, se dezvoltă în mod amănunțit un număr de paragrafe examinînd structura metalului pur aflat în stare de tensionare. Teoria ecruisării prezentată de autor, implică explicarea formării surselor de dislocații și a modului în care acestea se multiplică, a apariției ecruisării inițiale în policristale, a naturii structurilor de deformare la rece și a proceselor determinînd curgerea.

Tocmai pe baza acestor premise se face studierea ecruisării în cazul aliajelor.

Foarte reuşit este capitolul consacrat ruperii în metale care prezintă la un înalt nivel ştiinţific legătura dintre mişcarea dislocaţiilor şi parametrii care intervin la rupere (compoziţia metalului încercat, tratamentul termic, condiţiile de solicitare, factori geometrici etc.).

Mai sumar tratate apar alte două capitole, consacrate fluajului şi oboselii metalelor, în care se dezvoltă puncte de vedere noi şi originale, în special sub raportul rolului jucat de efectele limitelor grăunţilor.

Deşi foarte scurt prezentat, de un mare interes ni se pare a fi cap. 11 consacrat influenţei iradierii asupra ruperii şi fluajului în metale şi aliaje.

Lucrarea are o serie de lipsuri legate în special de prezentarea foarte sumară şi incompletă a studiului proprietăţilor mecanice ale aliajelor la temperaturi ridicate.

Absenţa oricăror referinţe la literatura de specialitate sovietică din acest domeniu, micşorează în mod evident valoarea cărţii.

În ansamblu, lucrarea se prezintă unitară şi cu toate că este scrisă mai ales pentru specialiştii în fizica metalelor şi metalurgia fizică, poate fi consultată cu mult folos şi de cei ce se interesează de problemele practice legate de studierea proprietăţilor mecanice ale metalelor şi aliajelor.

*R. Fischgold*

* * * *Структура и свойства новых жаропрочных материалов* (Structura şi proprietăţile unor materiale refractare noi). Culegere de articole sub redacţia prof. dr. în ştiinţe tehnice И. Л. Миркин, Машгиз, Москва, 1962, 255 p.

Culegerea reuneşte în cadrul ei 23 de articole în care se expun şi se interpretează cercetările efectuate de sectorul de aliaje refractare al Institutului central de cercetări în construcţii de maşini TNIITMAS din Moscova în cursul anilor 1960—1961.

Culegerea este alcătuită din două părţi. În prima sînt grupate lucrările privind unele probleme ale refractarităţii aliajelor, în legătură cu aprecierea calitativă şi cantitativă a deformaţiei plastice, recristalizarea, precum şi cu rolul compuşilor intermetalici.

Dintre articolele din această parte se distinge lucrarea lui I. L. Mirkin despre fazele intermetalice în aliajele pe bază de fier şi nichel. După o scurtă prezentare a naturii şi compoziţiei fazelor intermetalice Laves şi $\gamma'$, autorul insistă asupra cineticii formării compusului intermetalic $AB_2$ în unele aliaje austenitice şi asupra mecanismului precipitării acestui compus din soluţia solidă. Consideraţiile teoretice sînt deosebit de importante pentru cunoaşterea influenţei fenomenului de precipitare a fazei Laves asupra rezistenţei oţelurilor refractare cu conţinut de crom, nichel, wolfram, molibden niobiu. În legătură cu importanţa mare pe care o are ferita în oţelurile refractare feritice şi perlitice, I. L. Mirkin şi Z. N. Petropavlovskaia au studiat dependenţa procesului de relaxare a tensiunilor din oţel în funcţie de gradul de aliere a oţelului. S-au luat în consideraţie elementele care formează carburi, a căror precipitare din soluţia solidă determină creşterea rezistenţei oţelului.

Din cadrul aceleiaşi părţi sînt de menţionat lucrările în legătură cu recristalizarea la încălzirea oţelului feritic cu crom, comportarea la fluaj sub tensiuni complexe de tracţiune şi torsiune a unui oţel perlitic şi a unui oţel austenitic, influenţa dimensiunilor epruvetelor asupra rezistenţei la fluaj a trei oţeluri refractare.

În partea a doua a lucrării sînt prezentate rezultatele cercetărilor unor oțeluri refractare industriale, pentru a se lămuri influența tratamentului termic, a unor elemente de aliere (cupru, cobalt) și a unor factori tehnologici (elaborare în vid, retopire sub zgură) asupra proceselor de durificare a cîtorva aliaje pe bază de fier și nichel.

Astfel, în primele trei lucrări din această parte se prezintă rezultatele cercetărilor unor oțeluri perlitice, cu 0,10 . . . 0,25 %C și conținuturi pînă la 2 % de crom, molibden, mangan. Oțelurile au de asemenea vanadiu (în unul din ele pînă la 1 %), sau niobiu și bor. Se prezintă rezultate ale încercărilor de fluaj, relaxare, precum și de tracțiune la temperaturi înalte.

Date importante cu privire la influența cuprului (în limitele de 0,05 . . . 0,30 %) asupra rezistenței de rupere prin tracțiune la temperaturi înalte și rezistenței la fluaj a unui oțel refractar feritic cu 12 % Cr sînt date în articolul lui M. F. Seșenev.

În cadrul aceleiași culegeri, Seșenev publică un articol în care se expun rezultatele cercetării influenței conținutului de cobalt (între 0,40 și 3,34 %) într-un oțel feritic cu 12 % Cr asupra proprietăților mecanice obișnuite și a vitezei de fluaj.

Un factor care trebuie considerat la determinarea proprietăților de rezistență la fluaj ale oțelurilor refractare este deformarea plastică aplicată după tratamentul termic. Aspecte ale acestei probleme sînt prezentate în lucrarea lui I. I. Turnir și G. A. Saban, care au studiat pe patru oțeluri austenitice și un oțel perlitic acțiunea unor parametri ai deformării plastice asupra rezistenței la fluaj.

Aliajele pentru piese care urmează să lucreze la temperaturi înalte — de 700 . . . 850°C — pe bază de nichel, constituie obiectul cercetărilor prezentate în articolele semnate de R. P. Zaletaeva. În ultimele articole din culegere se prezintă și rezultatele cercetărilor asupra unor aliaje refractare conținînd titan, precum și asupra unor fonte refractare.

În general, culegerea pune la dispoziția specialiștilor numeroase date despre proprietățile la temperaturi înalte, mai ales de fluaj și rezistență de relaxare, ale unor oțeluri noi feritice, perlitice și mai ales austenitice. Cititorii găsesc și aprecieri asupra cauzelor care determină modificările într-un sens sau altul ale proprietăților menționate, pe baza studiilor metalografice a probelor tratate termic, precum și a cercetărilor roentgenografice ale carburilor separate electrolitic din oțelurile studiate.

Prin obiectul cercetărilor expuse, cît și prin metodele experimentale utilizate la aprecierea calității oțelurilor și aliajelor cercetate, culegerea pune la dispoziție informații foarte utile asupra direcției de cercetare în domeniul materialelor metalice destinate să lucreze sub sarcini la temperaturi ridicate, cît și asupra căilor experimentale indicate în vederea găsirii unor asemenea aliaje.

*B. Rotenstein*

JAN RĄCZKA, *Żeliwo ciągliwe* (Fonta maleabilă). Editura tehnică de Stat, Varșovia, 1961, 260 p.

Fonta maleabilă ocupă un loc important în producția de piese turnate din fontă, datorită proprietăților ei fizico-mecanice și tehnologice caracteristice. În prezent, se constată pe plan mondial o tendință continuă de a schimba structura producției de piese turnate în sensul măririi proporției de fontă maleabilă, care se apropie, în unele țări, de aceea a oțelului turnat în piese.

Însă nu întotdeauna și nu peste tot s-a acordat atenția cuvenită acestui valoros material de construcție. Așa se explică producția mică și calitățile limitate de fontă maleabilă din unele țări.

În ultimii ani se fac cercetări multilaterale în vederea obținerii unor valori ridicate ale rezistenții și plasticității, rezistenței la uzură, ale acestei fonte, cum și în vederea scurtării ciclului de maleabilizare.

Monografia lui J. Rączka, care își propune să cuprindă domeniul vast al problemelor legate de fonta maleabilă, este, după părerea noastră, cea mai completă și mai competentă față de cele care au apărut pînă în prezent (ale lui Hostinsky, Nekrîtii, Nagel, Poetter, Schwartz etc.).

Autorul reușește să prezinte în lucrare ultimele date științifice și de producție privind diferitele aspecte ale producției acestei fonte, să le interpreteze, ținînd seama și de propriile sale rezultate de cercetare în acest domeniu, dînd specialistului-cititor posibilitatea să-și îmbogățească substanțial cunoștințele despre acest material metalic.

Bibliografia de la sfîrșitul monografiei arată că au fost consultate cele mai importante lucrări din domeniul fontei maleabile.

În cele cinci părți ale cărții, autorul tratează, bine proporționat, aspectele necesare a fi adîncite atît de practician, cît și de cercetător.

În prima parte se analizează baza teoretică a producerii fontei maleabile, clasificarea acesteia, structura, influența compoziției chimice și a conținutului de gaze asupra grafitizării și proprietăților fizico-mecanice. Contribuții originale aduce autorul la studiul influenței siliciului și gazelor asupra procesului de grafitizare a fontelor albe, precum și a modificatorilor. Poate că era necesar să se insiste de asemenea asupra structurii carbonului de recoacere, a mecanismului de formare și creștere a separărilor de grafit în fonta albă și aceasta mai ales în lumina ultimelor lucrări din acest domeniu.

Modul de producție a fontei maleabile (alegerea încărcăturii, metoda de elaborare în diferite agregate, tehnologia de maleabilizare, controlul fabricației etc.) este bine redat în partea a doua. Foarte prețioase sînt capitolele care se referă la metodele de accelerare a procesului de maleabilizare, precum și metodele de producere a fontei maleabile perlitice.

Partea a treia cuprinde date referitoare la proprietățile de turnare, construcția pieselor turnate și defectele caracteristice ale pieselor turnate din fontă maleabilă. Proprietățile de turnare sînt prea puțin analizate, deși aprofundarea lor, scoaterea în evidență a influenței compoziției chimice, temperaturii de turnare, a tratamentului termic și fizico-chimic al fontei în stare lichidă asupra compactității și rezistenței pieselor turnate ar fi fost de un real folos cititorilor.

În lucrare se acordă atenția cuvenită tratamentului termic și acoperirii pieselor turnate din fontă maleabilă (partea a patra). Autorul și în acest domeniu aduce o serie de contribuții, mai ales în ceea ce privește cromarea. În partea a cincea se analizează proprietățile fizice, mecanice și tehnologice ale fontei maleabile, precum și domeniul de aplicare a pieselor turnate din această fontă.

Lucrarea este scrisă concis, la un înalt nivel tehnic și științific, materialul cifric și grafic fiind expus sistematic.

Fără îndoială că apariția lucrării lui J. Rączka va completa substanțial literatura de specialitate, fiind de un real folos atît inginerilor din turnătorii, cît și cadrelor didactice și studenților de la facultatea de metalurgie.

*L. Sofroni*

M. SMIALCOVSKI, *Hydrogen in Steel* (Hidrogenul în oțel). Pergamon Press-Vydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa. Londra—Varșovia 1962, 452 p.

Natura și proprietățile sistemului metal-hidrogen și în special comportarea hidrogenului din volumul masei metalice turnate, studierea mecanismului reacției dintre metalul lichid și hidrogen (sau compușii care generează hidrogen) constituie o problemă de prim ordin pentru unele ramuri industriale.

Monografia prezentată își propune să trateze în cele 19 părți ale sale aceste probleme, sintetizînd rezultatele cercetărilor publicate în diferite țări.

Se prezintă rezultate obținute din cercetări privind sistemul hidrogen-fier, în legătură cu efectul hidrogenului asupra proprietăților fizice și mecanice ale fierului și oțelului, asupra rolului hidrogenului în fabricarea oțelului, în sudură, coroziune ș.a. Sînt tratate aspectele formării fulgilor în oțel precum și problema fragilității provocate de hidrogen în metalele folosite în industria metalurgică, chimică petroliferă etc.

În capitolul 2 autorul formulează unele concluzii în legătură cu solubilitatea hidrogenului în fier și aliajele feroase. Se subliniază că în cazul temperaturilor ridicate rezultatele obținute în această problemă de diferiți cercetători într-o oarecare măsură sînt asemănătoare, în domeniul temperaturilor scăzute, există divergențe serioase în legătură cu comportarea hidrogenului în oțel, provocate de condițiile experimentale. Din datele culese rezultă unele asemănări între sistemele fier-hidrogen, nichel-hidrogen și paladiu-hidrogen.

În capitolul 3, *Difuzia și permeabilitatea hidrogenului prin fier și oțel* se prezintă aspectele teoretice ale mecanismului posibil a pătrunderii hidrogenului prin metal de la suprafață înspre interior și de la suprafața metalului spre exterior.

Sînt interesante datele prezentate în capitolul *Rezultatele experimentale privind gradul de permeabilitate a hidrogenului prin fier și oțel la temperaturi ridicate* în care se menționează lucrările și rezultatele obținute de cercetările cele mai valoroase.

Autorul împreună cu colaboratorii a studiat în anul 1959 cu o metodă originală activitatea hidrogenului desorbit de pe metal.

Se menționează în mod deosebit lucrarea lui Iavoiski și Bataliu (1955) în legătură cu influența cîmpului electric asupra creșterii conținutului de hidrogen la catod. Autorii consideră că hidrogenul este dizolvat în oțel sub formă de protoni și că o oarecare dehidrogenare a băii poate fi efectuată trecînd direct curent electric prin oțelul topit cu ajutorul unui electrod scufundat în stratul de zgură ce acoperă baia de oțel.

Comportarea fierului și oțelului examinate de autor în capitolul 6 sub influența sarcinilor catodice sînt datorite probabil efectelor secundare înrudite de formarea unor puternice tensiuni interne. Aceste schimbări corespund în mod neîndoielnic unui stadiu relativ avansat a impregnării fazei metalice cu hidrogen. Astfel de concluzii se desprind la studiul efectului hidrogenului asupra proprietăților fizice ale fierului și oțelului, în legătură cu caracteristicile oțelului de transformator (0,1 %C și 4 %Si) și a oțelului austenitic crom-nichel.

O pondere justificată se acordă capitolului 8 privind efectele hidrogenului asupra proprietăților mecanice la oțeluri și în particular asupra ductibilității. S-au făcut multe încercări pentru a clarifica natura acestei acțiuni și a descoperi măsuri folositoare ce pot fi luate pentru a evita efectul vătămător a hidrogenului și a mediului generator de hidrogen.

Trebuie notat că cercetările experimentale privind influența hidrogenului asupra proprietăților mecanice ale oțelului prezintă dificultăți considerabile, tocmai datorită distribuirii neuniforme a hidrogenului în secțiunile probei.

Sînt desbătute foarte multe aspecte ale rolului hidrogenului în procese care implică fragilizarea oţelului. Aici pot fi luaţi în considerare unii factori ca limitele dintre grăunţi, planele de clivaj ale cristalelor ş.a. a căror influenţă este amănunţit evidenţiată.

Studiile făcute în capitolul 11 cu privire la influenţa hidrogenului la elaborarea oţelului au fost depuse eforturi susţinute pentru a descoperi măsurile eficiente ce pot fi aplicate la eliminarea acestui gaz în timpul operaţiunilor de elaborare.

În capitolul amintit se prezintă un scurt sumar al celor mai valoroase rezultate obţinute în diferite ţări în care s-au efectuat astfel de cercetări. Prezentarea oarecum „geografică" a materialului este argumentată de autor prin faptul că fiecare ţară foloseşte metoda sa analitică, standard.

Se trage concluzia că se poate descreşte conţinutul de hidrogen din oţelul Martin, electric, folosind măsuri convenţionale în timpul încălzirii şi topirii (var uscat sau alt material de zgurificare, aer uscat, combustibil aproape lipsit de hidrogen, fierbere intensă, curent de oxigen, feroaliaje preîncălzite, lingură uscată, refractare corespunzătoare etc.). Limita în jurul a 2 $cm^3/100$ Fe poate fi adesea atins. O descreştere în continuare poate fi prevăzută folosînd gaze inerte, turnare în vid sau tratarea în vid a oţelului, care deşi costisitoare, face posibilă în unele cazuri îmbunătăţirea calităţii oţelurilor produse. Se arată în acelaşi timp unele soluţii aplicate practic pentru evitarea efectelor negative provocate de hidrogen în oţelul turnat.

În ultimul capitol se analizează metodele de determinare chimică analitică a hidrogenului în fier şi oţel.

Se arată că pentru oţelurile feritice, extragerea în vid în stare solidă la 650°C, prezintă avantaje considerabile din cauza simplităţii, rapidităţii şi reproductibilităţii experienţelor. Dintre metodele spectrale cea mai promiţătoare este cea pe bază de izotopi.

Determinarea hidrogenului în fonta cenuşie prezintă dificultăţi mai mari decît în oţel.

În actualul stadiu de dezvoltare a industriei noastre (mai ales siderurgice şi constructoare de maşini) traducerea monografiei (integral sau a unor capitole mai importante) ar putea fi utilă inginerilor din aceste sectoare de activitate.

*Mihai Ispas*

О. А. ЭСИН, П. В. ГЕЛЬД, *Физическая химия пирометаллургических процессов* (Chimia fizică a proceselor pirometalurgice). Partea I. Editura de stat pentru tehnică şi ştiinţă. Свердловск, 1962, 671 p.

Redactată în cea de-a doua ediţie, după 12 ani, partea I a lucrării cuprinde opt capitole, ce tratează la un înalt nivel teoretic, acele reacţii care se desfăşoară între fazele gaz-gaz sau gaz-solid şi participă activ în procesele metalurgice.

În această perioadă de timp, în care în literatura de specialitate s-au publicat un mare număr de studii legate de termodinamica, cinetica şi mecanismele celor mai importante procese pirometalurgice, autorii prezentei cărţi, cunoscuţi prin contribuţii originale deosebit de valoroase au completat rezultatele unor cercetări anterioare, au sintetizat critic date din literatura mondială pe care le-au precizat şi dezvoltat. În acest sens, au modificat considerabil materialul din prima ediţie.

Ca urmare a recomandării comisiei de chimie-fizică din Academia de științe a U.R.S.S. s-a simțit nevoia schimbării terminologiei și a notațiilor unor serii de mărimi folosite.

Față de ediția veche se constată o îmbunătățire substanțială a capitolelor, datorită eliminării acelor părți care îngreunau înțelegerea mai clară a unor fundamentări teoretice, precum și adaptarea și prelucrarea unor date din literatura de specialitate recentă.

În multe din capitole se constată mai mult ca în ediția veche o mai mare legătură dintre considerentele teoretice și reflectarea acestora asupra aspectelor practice.

În această primă parte a ediției din 1962, sînt tratate probleme privind reacțiile de ardere a combustibililor solizi și gazoși. Se dezvoltă în continuare teoriile legate de disocierea oxizilor, carbonaților și sulfurilor. Se continuă cu teoria oxidării metalelor, a coroziunii sulfurilor ș.a., încheindu-se cu capitolul privind problemele legate de teoria reducerii oxizilor metalici.

Pe lîngă interpretarea și analiza termodinamică a celor mai importante reacții pirometalurgice, se prezintă de asemenea o dezvoltare sistematică a studiului cinetico-molecular pentru reacțiile în cauză.

În analizarea și dezvoltarea capitolelor menționate, se desprinde rolul important și contribuția pe care au adus-o oamenii de știință sovietici.

La sfîrșitul cărții se prezintă în tabele căldurile specifice, entropiile și efectele calorice ale reacțiilor din capitolele dezvoltate, creîndu-se posibilitatea rezolvării acelor reacții termochimice din cuprinsul părții întîi care nu au fost calculate.

Prezentarea unor anomalii în desfășurarea anumitor reacții și considerarea acestora ca fiind probleme deschise pentru continuarea studiilor în domeniul dat, creează un cîmp larg de posibilități de studii în viitor.

Îmbogățirea cunoștințelor teoretice cu date privind fenomenele de adsorbție și cataliză la corpuri semiconductoare, clarifică și precizează aspectele mai importante din acest punct de vedere.

Cunoscînd valorosul aport al autorilor în domeniul metalurgic, așteptăm apariția și a celui de-al doilea volum cu probleme legate de analiza interacțiunii dintre fazele lichide și solide.

Cartea de față reprezintă un instrument prețios mai ales în actualul stadiu de dezvoltare impetuoasă a industriei noastre siderurgice, cînd se impune o cunoaștere serioasă a bazelor științifice, ale proceselor ce au loc la reducerea minereurilor metalurgice, precum și la elaborarea și turnarea metalelor.

*M. Ispas*

*** *Metallurgy of Semiconductor Materials* (Metalurgia materialelor semiconductoare). Editată de J. B. Schroeder-Interscience Publishers (J. Wiley & Sons), New York, London, 1962 — 412 p.

Volumul cuprinde comunicările și referatele prezentate la Conferința de metalurgia materialelor semiconductoare, ținută între 30 august — 1 septembrie 1961 la Los Angeles (California).

Conținutul este grupat în trei părți: *Materiale și procese tehnice pentru microelectronică*; *Materiale pentru conversiunea termoelectrică a energiei* și *Materiale pentru conversiunea termionică a energiei*.

Din prima parte se remarcă referatul lui J. M. Goldey cu privire la *Circuite semiconductoare integrate* în care se discută problema miniaturizării dispozitivelor electronice prin confecționarea diodelor și tranzistoarelor multiple într-o încapsulare comună.

*Tehnica pasivării suprafeței pentru microelectronică* este tratată de S.S. Flaschen și R. J. Gnaedinger, referindu-se la influența stării suprafeței materialului semiconductor asupra performanței dispozitivelor. Deosebit de interesantă este comunicarea lui R. Glong și E. S. Wajda cu privire la *Creșterea din stare de vapori în tehnologia semiconductorilor*, în care se analizează posibilitățile obținerii peliculelor monocristaline de elemente și compuși semiconductori prin depunere din stare de vapori, cu aplicație în special la siliciu. Problema este dezvoltată pentru alte materiale semiconductoare în comunicarea lui N. Holonyak, D. C. Jillson și S. F. Bevacqua cu privire la *Transportul halogenurilor în stare de vapori și creșterea peliculelor epitaxiale de compuși intermetalici și amestecuri de compuși*. Pe aceeași direcție se înscriu și comunicările următoare despre *Textura și orientarea filmelor de bismut obținute prin evaporare* a lui T. P. Turnbull și F. P. Warekois; *Factorii care efectuează rezistivitatea peliculelor epitaxiale de siliciu* de H. Basseches, S. K. Tung, R. C. Manz și C. O. Thomas, *Influența parametrilor procesului asupra creșterii epitaxiale a siliciului* de S. K. Tung, *Dotarea peliculelor epitaxiale de siliciu* de W. J. Corrigan și *Tehnica măsurării grosimii și proprietăților electrice ale filmelor epitaxiale de siliciu* de C. C. Allen și E. G. Eylander.

O altă categorie de comunicări se referă la imperfecțiunile structurale în semiconductori, începînd cu referatul lui W. Schockley și A. Goetzberger despre *Rolul imperfecțiunilor în dispozitivele semiconductoare* care a fost urmat de numeroase discuții. În aceeași ordine de idei se înscriu comunicările lui T. B. Light despre : *Imperfecțiuni în filmele epitaxiale de germaniu și siliciu* a lui O. Haase despre *Studiul cu microscopul electronic prin transmisie a filmelor de germaniu obținute prin evaporare* și a lui F. Reizman și H. Basseches despre *Obținerea peliculelor epitaxiale de germaniu prin împrăștiere catodică*. Deosebit de interesantă din punct de vedere metalografic, este lucrarea lui J. W Faust, H. F. John și S. O'Hava despre *Fenomenele de microsegregație în cristalele semiconductoare*. Experiențele lui G. C. della Pergole și S. A. Zeitman, expuse în comunicarea lor, dovedesc că încălzirea cu ajutorul unui fascicul de electroni poate fi utilizată pentru fabricarea joncțiunilor p-n cu aplicații în special la siliciu și germaniu. R. C. Newman și J. Wakefiels au determinat *Difuziunea și precipitarea carbonului în siliciu* folosind izotopul radioactiv, $C^{14}$. D. A. Resnik și R. K. Willardson au pus la punct spectrografia de masă pentru determinarea concentrației *Impurităților în semiconductori*.

Partea a II-a a volumului se referă la *Materiale pentru conversiunea termoelectrică a energiei* și începe prin referatul teoretic *Dependența eficacității termoelectrice în funcție de lățimea benzii de energie* prezentat de R. C. Miller, R. R. Heikes și A. E. Fein. Celelalte comunicări ale secției se referă la noi materiale semiconductoare cu proprietăți termoelectrice remarcabile. În această direcție S. M. Zalar a cercetat *Comportarea termoelectrică a aliajelor semiconductoare din sistemul* $Cu_x Ag_{1-x} InTe_2$. R. G.R. Johnson și T. Brown au comunicat despre *Prepararea și proprietățile aliajelor argint-stibiu-telur pentru generarea puterii termoelectrice* și J. M. Schultz, J. P. Mc Hugh și W. A. Tiller despre: *Efectele deformării și recoacerii asupra proprietăților electrice ale* $Bi_2Te_3$. Un domeniu nou al metalurgiei semiconductorilor este exemplificat în comunicarea lui F. L. Carter despre *Prepararea și proprietățile unor semiconductori pe bază de elemente din pămînturi rare* cu referire la sulfurile, seleniurile și telururile de toriu, ceriu, lantan, praseodim. *Unele date importante despre sulfura de ceriu* ca material semiconductor sînt detaliate în comunicarea lui J. Appel, S. W. Kurnick și P. H. Miller.

Partea a III-a referitoare la *Materiale pentru conversiunea termionică a energiei* este precedată de o *Introducere* (J. J. Counelly) și de un referat bine documentat despre *Considerații*

*cu privire la selecția materialelor pentru componentele unui convertizor termionic* prezentat de Ph. Goodman și H. Homonoff.

Problemele teoretice cu privire la *Durata de viață și eficiența unui convertizor termionic de energie* sînt aprofundate în referatul lui L. S. Richardson și colaboratorilor săi, care se extinde pe 30 pagini. L. Yang, F. D. Carpenter, A. F. Weinberg și R. G. Hudson au analizat *Criteriile fizico-chimice pentru alegerea carburilor drept catozi în convertizoarele termionice cu cesiu.* Ultimele două comunicări tratează despre *Evaluarea emiterilor metalici pentru convertizoarele termionice* de L. K. Hasen și N. S. Rasor și *Materiale pentru convertizoarele termionice nucleare* de L. N. Grossman, A. I. Kaznoff și P. Stephas. Este vorba despre metalele înalt refractare (niobiu, tantal, indiu, reniu) și carburile de uraniu, zirconiu, molibden, wolfram, pentru care raportul dintre căldura de vaporizare și funcțiunea de lucru $\Delta H/\Phi$ atinge valori optime.

Gruparea comunicărilor pe probleme, precedate de referate teoretice și urmate de referințe bibliografice și de discuții, constituie un merit al editorului. Indexul de subiecte de la sfîrșitul volumului permite urmărirea directă a problemei care interesează pe cititor.

Cartea recenzată are deosebită valoare documentară de actualitate pentru cercetătorii care lucrează în domeniul metalurgiei semiconductorilor și pentru toți specialiștii care urmăresc dezvoltarea acestui nou domeniu al științei și tehnicii moderne.

*M. Protopopescu*

## LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

### METALURGIE

A. CĂLUȘARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

### MECANICĂ APLICATĂ

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA și O. BIȚĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul, proiectare, ungere)**, 436 p., 23,70 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subțiri elastice**, 385 p., 16,80 lei.

### AUTOMATIZARE

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori**, vol. I, 142 p., 8,25 lei ; vol. II, 156 p., 8,55 lei.

* * * **Probleme de automatizare, IV. Sesiunea asupra problemelor teoretice și practice privitoare la automatizările industriale (noiembrie 1961)**, 264 p.+ 3 pl., 13,50 lei.

Din

**STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE**

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei ; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei);
anul VII, 1962, 4 n-re (a 6 lei);
anul VIII, 1963, primul nr. (a 6 lei),

Numerele curente se găsesc de vînzare

în Bucureşti :
la Librăria Academiei ;
Librăria „Mihail Eminescu" ;
Librăria Noastră nr. 17 ;
Librăria Noastră nr. 4 ;
în Cluj :
la Librăria „Cartea rusă" ;
în Iaşi :
la Librăria „Cartea rusă" ;
în Timişoara :
la Librăria Noastră nr. 1

precum şi la chioşcurile şi magazinele de difuzare a presei din mediul urban.
Se pot comanda şi prin poştă la librăria

CARTEA PRIN POŞTĂ

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie

Abonamentele se fac la oficiile poştale, agenţiile poştale, factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin întreprinderea de stat pentru comerţul exterior „Cartimex" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 c. 1016

43.834

Lei 6. —

F1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL VIII
1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL VIII

1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

*COMITETUL DE REDACȚIE*

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil;* L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANGI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VIII, nr. 3 1963

## SUMAR

Pag.

*METALURGIE FIZICĂ*

M. PROTOPOPESCU, ŞT. ZĂMÎRCĂ şi N. PETRESCU, Determinarea caracteristicilor frigoelementelor din aliaje semiconductoare cu bază de telur 255
N. PETRESCU şi M. SOMEŞAN, Contribuţii la studiul substructurii celulare în aluminiu aliat cu cupru . . . . . 265

*METALURGIA PULBERILOR*

I. OPRESCU, Unele aspecte teoretice privind elaborarea şi proprietăţile materialelor Al-$Al_2O_3$ obţinute din pulberi atomizate oxidate artificial 277

*PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE*

I. HUBER PANU, C. PANDELESCU şi A. PROTOPOPESCU, Influenţa aeraţiei asupra flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate . . . . . 297
V. CÎNDEA MUNTEAN, Cinetica de desulfurare a cărbunilor energetici . . 331

*NOTE* . . . . . 341

*INFORMAŢII* . . . . . 357

*RECENZII* . . . . . 359

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

# ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VIII, № 3 1963

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ*

М. ПРОТОПОПЕСКУ, Ш. ЗЭМЫРКЭ и Н. ПЕТРЕСКУ, Определение характеристик холодильных элементов из полупроводниковых сплавов на теллуровой основе . . . . . 255

Н. ПЕТРЕСКУ и М. СОМЕШАН, К исследованию ячеистой субструктуры в алюминии, легированном медью . . . . . 265

*ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ*

И. ОПРЕСКУ, Некоторые теоретические аспекты, касающиеся изготовления и свойств материалов из Al-$Al_2O_3$, полученных из искусственно окисленных распыленных порошков . . . . . 277

*ОБОГАЩЕНИЕ РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

И. ХУБЕР ПАНУ, К. ПАНДЕЛЕСКУ и А. ПРОТОПОПЕСКУ, Влияние аэрации на флотацию руд сверхтонкого помола . . . . . 297

В. КЫНДЯ МУНТЯН, Кинетика десульфурации энергетических углей 331

*ЗАМЕТКИ* . . . . . 341

*ИНФОРМАЦИИ* . . . . . 357

*РЕЦЕНЗИИ* . . . . . 359

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

# ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VIII, nº 3 1963

## SOMMAIRE

Page

*MÉTALLURGIE PHYSIQUE*

M. PROTOPOPESCU, ŞT. ZĂMÎRCĂ et N. PETRESCU, Détermination des caractéristiques des frigoéléments contenus dans les alliages semi-conducteurs à base de tellure . . . . . 255

N. PETRESCU et M. SOMEŞAN, Contributions à l'étude de la substructure cellulaire de l'aluminium allié au cuivre . . . . . 265

*MÉTALLURGIE DES POUDRES*

I. OPRESCU, Quelques aspects théoriques de l'élaboration et des propriétés des matériaux Al-$Al_2O_3$ obtenus à partir de poudres atomisées oxydées artificiellement . . . . . 277

*PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES*

I. HUBER PANU, C. PANDELESCU et A. PROTOPOPESCU, Influence de l'aération sur la flottation des minerais très finement broyés . . . . . 297

V. CÎNDEA MUNTEAN, La cinétique de désulfuration des charbons énergétiques 331

*NOTES* . . . . . 341

*INFORMATIONS* . . . . . 357

*COMPTES RENDUS* . . . . . 359

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

# DETERMINAREA CARACTERISTICILOR FRIGOELEMENTELOR DIN ALIAJE SEMICONDUCTOARE CU BAZĂ DE TELUR*)

DE

M. PROTOPOPESCU, ŞT. ZĂMÎRCĂ şi N. PETRESCU

În urma cercetărilor efectuate pentru obținerea materialelor semiconductoare cu mare eficiență termoelectrică s-au publicat anterior [1] datele cu privire la purificarea înaintată, elaborarea și tratamentele termice aplicate aliajelor cu bază de telur.

## 1. ALIAJELE SEMICONDUCTOARE CERCETATE ŞI CARACTERISTICILE LOR

Compozițiile la care s-au obținut eficiență termoelectrică remarcabilă au fost :

Aliaj de tip $p$ — 74% mol $Sb_2Te_3$ + 26 mol $Bi_2Te_3$ cu adaose de 3%Te — 0,1 % Pb.

Aliaj de tip $n$ — 80% mol $Bi_2Te_3$ + 20% mol $Bi_2Se_3$ cu adaose de 0,1—0,2% AgI.

S-au folosit materii prime produse în R.P.R. : telur, bismut, stibiu și seleniu de puritate tehnică (97—99%). Acestea au fost purificate în laborator prin metode chimice [2], [3], distilări repetate în vid [4] și rafinare prin topire zonară [5], pînă la un grad de puritate de cel puțin 99,99%. Dozarea impurităților s-a efectuat cu un spectrograf Q.24 la limita sensibilității spectrale. Aliajele au fost elaborate în fiole de cuarț vidate la $1.10^{-2}$ mm Hg, după ce în prealabil aerul a fost înlocuit cu argon pur. Deoarece aliajele brute din turnare erau neomogene și greu de prelucrat din cauza fragilității s-a adoptat metoda transformării lor în pulbere cu granulație sub 0,06 mm urmată de presare la cald sau presare la rece

*) Această lucrare a fost efectuată în colaborare cu întreprinderea „Tehnofrig" din Cluj.

şi sinterizare. Aplicarea acestor procedee din metalurgia pulberilor a permis obţinerea unor comprimate paralelipipedice, cu un grad de porozitate adecvat pentru a reduce conductivitatea termică. Tehnica obţinerii frigoelementelor din aceste aliaje este arătată schematic în planşa 1.

*Tabela 1*

| Caracteristici | Aliaj $P$ | Aliaj $N$ |
|---|---|---|
| Coeficientul forţei termoelectromotoare | $\alpha_P = +200\ \mu V/°C$ | $\alpha_N = -194\ \mu V/°C$ |
| Conductivitate electrică | $\sigma_P = 1\,100\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ | $\sigma_N = 900\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ |
| Conductivitate termică | $\varkappa_P = 13.10^{-3}$ W/cm.°C | $\varkappa_N = 16.10^{-3}$ W/cm°C |
| Eficacitatea termoelectrică | $Z_P = 3{,}38.10^{-3}/°C$ | $Z_N = 2{,}12.10^{-3}/°C$ |

După această tehnologie s-au elaborat 16 şarje de aliaje semiconductoare de tip $p$ şi $n$, din care după prelucrare, presare la cald (400—450°C cu 2—6 t/cm²) sau la rece (6—8 t/cm²) urmată de sinterizare (400—450°C) în argon pur sau în vid, au rezultat peste 120 comprimate bune care au servit pentru determinarea caracteristicilor şi montarea frigoelementelor.

Determinarea conductivităţii electrice s-a efectuat prin măsurări cu puntea Thomson, cu ajutorul unui dispozitiv cu patru contacte [6], folosind un curent de alimentare de 0,1 A şi un galvanometru cu sensibilitate $10^{-9}$ A/div. În timpul măsurărilor s-a menţinut constantă temperatura ambiantă la 20°C prin termostatare şi s-au eliminat efectele termoelectrice prin compensare. Forţa termoelectromotoare a fost măsurată în raport cu plumbul la un gradient de temperatură de 20°C, folosind un dispozitiv descris anterior [7], un potenţiometru compensator tip R.F.T. cu sensibilitate $10^{-8}$V, element normal Weston şi regulator de curent. Conductibilitatea termică a fost determinată la Universitatea Bucureşti, catedra de fizică moleculară, de către tov. N. Luscal cu ajutorul unui dispozitiv în vid [8] care a permis măsurări între — 60°C şi 100°C şi în acelaşi timp verificarea mărimii forţei termoelectromotoare. Diferenţele între valorile coeficientului forţei termoelectromotoare determinate prin cele două metode au fost mai mici de 2%.

Valorile medii ale principalelor caracteristici ale aliajelor semiconductoare cercetate sînt indicate în tabela 1.

## 2. STABILIREA DIMENSIUNILOR

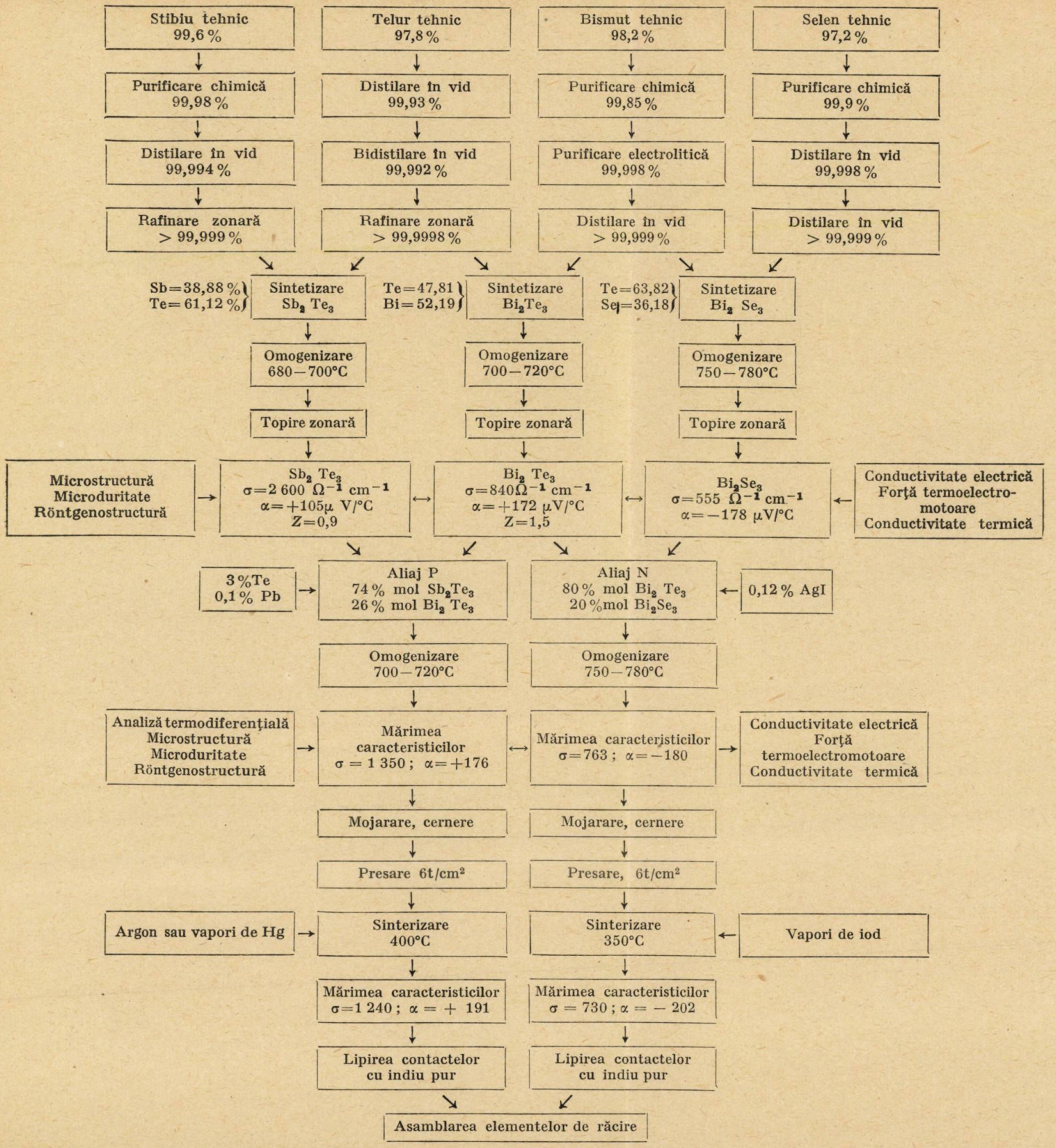
Conform teoriei [9] eficacitatea termoelectrică a frigocuplului este invers proporţională cu produsul dintre rezistenţa electrică $R$ şi conductibilitatea termică $K$ a ramurilor

$$R \cdot K = \left(\frac{\rho_1}{s_1} + \frac{\rho_2}{s_2}\right) \cdot (\varkappa_1 \cdot s_1 + \varkappa_2 \cdot s_2) = \varkappa_1 \rho_1 + \varkappa_2 \rho_2 + \varkappa_1 \rho_2 m + \frac{\varkappa_2 \rho_1}{m},$$

în care $s_1$ şi $s_2$ sînt secţiunile transversale ale ramurilor şi $m = \frac{s_1}{s_2}$.

**Schema tehnologică**

**Aliaje semiconductoare pe bază de telur pentru frigidere termoelectrice**



Produsul $R \cdot K$ devine minim pentru un raport optim al secțiunilor

$$m_0 = \sqrt{\frac{\rho_1 \varkappa_2}{\rho_2 \varkappa_1}} \text{ cînd } (R \cdot K)_{\min} = (\sqrt{\rho_1 \varkappa_1} + \sqrt{\rho_2 \varkappa_2})^2.$$

Pentru aliajele cercetate

$$m_0 = \frac{s_N}{s_P} = \frac{13 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,100}{16 \cdot 10^{-3} \cdot 900} = 0{,}99,$$

adică secțiunile vor fi aproximativ egale. Deoarece s-a observat că la presare și sinterizare aliajul de tip $N$ prezintă o contracție mai mare, s-a luat cu 20% mai multă pulbere. Dimensiunile sînt indicate în tabela 2.

*Tabela 2*

| Material | Greutate g | | Dimensiuni mm | | | $s$ mm² | Greutate volumetrică g/cm³ | $m_0$ între aliaj $P$ și $N$ în aceleași condiții |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | introdusă | rezultată | lungime | lățime | înălțime | | | |
| Aliaj $P$ presat la cald 4 t/cm² la 400°C | 5 | 4,96 | 21,0 | 6,0 | 6,95 | 41,7 | 5,66 | 1,07 |
| Aliaj $P$ presat la rece 4 t/cm² și sinterizat (400°C) | 5 | 4,85 | 21,0 | 6,0 | 7,2 | 43,2 | 5,34 | 0,92 |
| Aliaj $P$ presat la rece 8 t/cm² și sinterizat 450°C | 5 | 4,87 | 21,0 | 6,0 | 7,05 | 42,3 | 5,48 | 0,92 |
| Aliaj $N$ presat la cald 4 t/cm² la 400°C | 5 | 4,95 | 21,0 | 6,0 | 6,5 | 39,0 | 6,04 | 0,93 |
| Aliaj $N$ presat la rece 4 t/cm² și sinterizat (350°C) | 6 | 5,82 | 21,1 | 6,0 | 7,8 | 46,8 | 5,89 | 1,08 |
| Aliaj $N$ presat la rece 8 t/cm² și sinterizat la 400°C | 6 | 5,86 | 21,1 | 6,0 | 7,7 | 46,2 | 5,98 | 1,09 |

Datele din tabelă reprezintă media ponderată a 5 probe din fiecare categorie. Se observă că aliajele de tip $P$ avînd un conținut de telur mai mare în compoziție au greutate volumetrică mai redusă în aceleași condiții. Compactitatea cea mai bună se obține prin presare la cald, însă din cauza deteriorării matrițelor pentru ultimele șarje s-a folosit presarea la rece, mărind presiunea la 8 t/cm² și ridicînd temperatura de sinterizare cu 50°C. Diferențele între greutatea materialului introdus și greutatea rezultată se datoresc prinderilor prin aderența pulberii pe pereții matriței. La presarea la cald pierderile sînt minime.

### 3. STRUCTURA ŞI DURITATEA ALIAJELOR

Compuşii intermetalici semiconductori care formează componenţii aliajelor cercetate cristalizează în sistemul romboedric, grup spaţial $D_{3d}^5$ (R3m), avînd drept parametri pentru celula unitară [10]

$$Bi_2Te_3 \quad a = 4{,}35 \text{ Å şi } c = 30{,}3 \text{ Å},$$

$$Sb_2Te_3 \quad a = 4{,}25 \text{ Å şi } c = 30{,}3 \text{ Å},$$

$$Bi_2Se_3 \quad a = 4{,}14 \text{ Å şi } c = 28{,}6 \text{ Å}.$$

Prin aliere aceşti compuşi formează soluţii solide izomorfe [11]. Pentru cercetarea microstructurii, probele au fost pregătite atît prin polizare mecanică cît şi prin polizare electrolitică cu un aparat „Electropol". Atacul electrolitic s-a efectuat cu un amestec de 50 părţi NaOH soluţie 10% şi 10 părţi acid tartric soluţie 40%. Pentru probele sinterizate s-a folosit atacul chimic cu soluţie 20% de acid azotic. În aliajele turnate şi omogenizate prin recoacere apar grăunţi de soluţie solidă după cum se observă în micrografiile 1 şi 2, fotografiate în lumina polarizată cu nicoli încrucişaţi.

Micrografia unei probe de aliaj *N* după presare şi sinterizare observată înainte de atac prezintă o porozitate fină şi aproximativ uniform distribuită (fig. 3). După atac se observă grăunţi de soluţie solidă (fig. 4). În aliajele de tip *P* se remarcă însă existenţa unor cristale de fază distinctă care formează un eutectic (după cum se observă în fig. 5 şi 6) ternar $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - PbTe$.

Prin măsurări de microduritate s-a identificat că aceste cristale mai rezistente la atac sînt de compus PbTe, format probabil prin interacţiunea adaoselor în exces de Pb (0,1%) şi Te (3%).

*Tabela 3*

| Constituent | $d_{\parallel}$ div. | $d_{\perp}$ div. | $d_m$ | $H_v$ microduritatea |
|---|---|---|---|---|
| Soluţie solidă în aliaj *N* | 0,50 | 0,52 | 0,51 | 148 |
| | 0,58 | 0,60 | 0,59 | 110 |
| Soluţie solidă în aliaj *P* | 0,55 | 0,56 | 0,555 | 121 |
| Eutectic în aliaj *P* | 0,40 | 0,41 | 0,405 | 235 |
| Compus PbTe precipitat în timpul sinterizării | 0,29 | 0,30 | 0,295 | 443 |

Duritatea constituenţilor a fost determinată cu un microdurimetru de tip PMT3 sub sarcina de 2 g, aplicată timp de 15 s. În tabela 3 se indică valorile determinate.

### 4. LIPIREA CONTACTELOR DE COMUTAȚIE

Pentru a se asigura o rezistență de contact cît mai mică aliajele de tip $N$ și $P$ au fost lipite pe plăcuțe de cupru de grosime 0,5—1 mm. După ce s-au încercat diferite aliaje de lipit, s-a stabilit că numai un aliaj cu 80% Bi și 20%Sn prezintă aderență bună pe suprafața frigoelementelor. Aliajul de lipit topit și supraîncălzit la 400—420°C umectează suprafața după o ușoară agitare. Plăcuțele de comutație din cupru au fost stanate în prealabil. Lipirea între capetele frigoelementelor acoperite cu o peliculă sub 0,1 mm de aliaj Bi-Sn și plăcuțele stanate s-a realizat cu indiu pur, care avînd o rezistivitate electrică redusă și punct de topire mai scăzut decît staniul sau aliajul Bi-Sn lipește bine fără să deterioreze acoperirile. În acest mod s-au realizat contacte cu rezistență mecanică bună și rezistență electrică pe cm² de circa 100 ori mai mică decît rezistența electrică a aliajelor cu telur.

Micrografia straturilor aderente prin lipire este reprezentată în figura 7.

### 5. CALCULUL ESTIMATIV AL FRIGOBATERIEI

Pentru calculul estimativ al frigobateriei s-au folosit relațiile din teoria termoelementelor cu semiconductori [12], [13], [14], [15], pornind de la valorile principalelor caracteristici ale materialelor.

Eficacitatea termoelectrică

$$Z = \left[\frac{\alpha_P + \alpha_N}{\sqrt{\varkappa_P \cdot \rho_P} + \sqrt{\varkappa_N \cdot \rho_N}}\right]^2 \tag{1}$$

a unui cuplu din aliajele de tip $N$ și $P$ cercetate rezultă de $2{,}2 \cdot 10^{-3}$/°C. În acest calcul s-a ținut seama că eficacitatea termoelementului scade datorită rezistenței contactelor.

Impunînd drept condiție de exploatare ca frigoelementul să răcească de la $T_0 = 300$°K la $T = 270$°K, coeficientul frigorific nominal $\varepsilon_0$ se poate calcula din relația

$$\varepsilon_0 = \frac{T}{T_0 - T} \cdot \frac{M - \dfrac{T_0}{T}}{M + 1} \tag{2}$$

în care $M = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_0 + T)} = \sqrt{1 + 0{,}5 \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-3} (300 + 270)} = 1{,}26,$

$$\varepsilon_0 = \frac{270}{30} \cdot \frac{1{,}26 - \dfrac{300}{270}}{1{,}26 + 1} = 0{,}59 \text{ adică } 59\%.$$

Căderea de tensiune nominală pe frigoelement va fi dată de relaţia

$$V = \frac{(\alpha_P - \alpha_N)(T_0 - T)\cdot M}{M-1} = \frac{(200+194)\cdot 10^{-6}\cdot 30\cdot 1{,}26}{0{,}26} = 0{,}057 \text{ V}. \quad (3)$$

Rezistenţa nominală a unui frigoelement trebuie să fie de

$$R = \frac{v - (\alpha_P - \alpha_N)\cdot(T_0 - T)}{I} = \frac{0{,}057 - (394\cdot 10^{-6}\cdot 30)}{4} = 0{,}0113\ \Omega, \quad (4)$$

în care $I$ este curentul de alimentare în amperi.

Măsurarea rezistenţei electrice cu puntea Whestone, folosind un curent de alimentare de 0,1 Å pentru un frigoelement montat a dat o valoare de 0,012 Ω, ceea ce corespunde perfect cu valoarea dedusă din calcule.

Rezistenţa electrică a ramurilor frigoelementului se poate calcula după relaţia

$$r = l\left(\frac{1}{\sigma_P \cdot s_P} + \frac{1}{\sigma_N \cdot s_N}\right) = 2{,}1\left(\frac{1}{1\,100.0{,}423} + \frac{1}{900.0{,}462}\right) = 0{,}0097\ \Omega. \quad (5)$$

Deci rezistenţa celor patru contacte, a plăcuţei de comutaţie şi a conductorilor de cupru va fi

$$\Delta r = R - r = 0{,}0113 - 0{,}0097 = 0{,}0016\ \Omega.$$

S-au asamblat în serie patru frigoelemente folosind legături din bandă de cupru recopt şi decapat, de grosime 0,5 mm şi lăţime 20 mm. Montarea s-a făcut într-o carcasă de masă plastică de formă cilindrică, sudurile reci fiind izolate electric cu foiţe de mică. Măsurînd temperatura cu un termometru cu mercur se obţine în spaţiul răcit o scădere de temperatură de 14—15°C faţă de temperatura mediului ambiant, după un interval de 2—3 minute, alimentînd cu un curent pulsatoriu de 4—4,5 A, furnizat de un redresor cu seleniu. Sudurile calde se încălzesc la circa 40°C, deoarece nu erau prevăzute cu aripi de răcire. Deci diferenţa de temperatură între sudurile reci şi cele calde a fost de circa 25°C, adică apropiată de valoarea nominală. Folosind pentru alimentare curent continuu, de la o baterie de acumulatori de 4V, se obţine o răcire mai bună, mergînd pînă la 19°C faţă de temperatura ambiantă.

În colaborare cu uzina, „Tehnofrig" din Cluj se lucrează la montarea unui bloc frigorific cu 32 frigoelemente, care va fi prevăzut cu aripi de răcire din cupru sau răcire forţată a sudurilor calde prin circulaţie de apă, pentru a se realiza un microfrigider.

Microfrigiderele cu semiconductori îşi pot găsi multiple aplicaţii tehnice între care : termostatarea fotorezistenţelor şi fotomultiplicatoarelor în aparatura radioelectronică şi maşini de calcul, în meteorologia pentru determinarea punctului de rouă, în histologie pentru microtomie, în zootehnie, tehnica vidului şi chiar în domeniul bunurilor de larg consum.

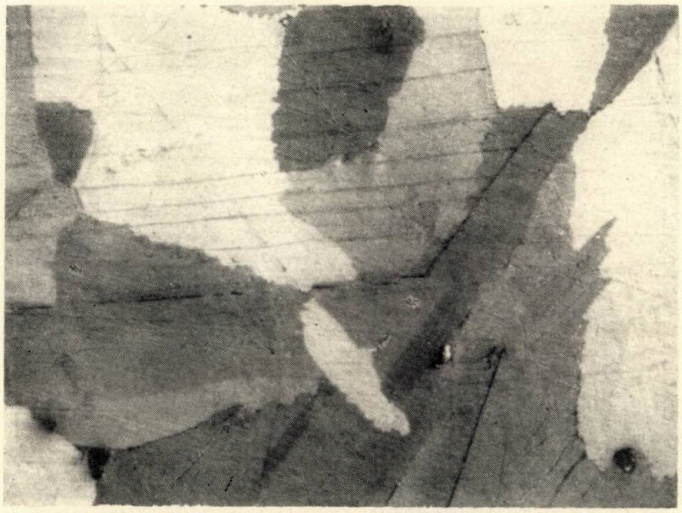


Fig. 1. — Micrografia unei probe de aliaj de tip *N*, turnat și omogenizat. Polizare și atac electrolitic. Fotografie în lumină polarizată. Mărire 100 :1.

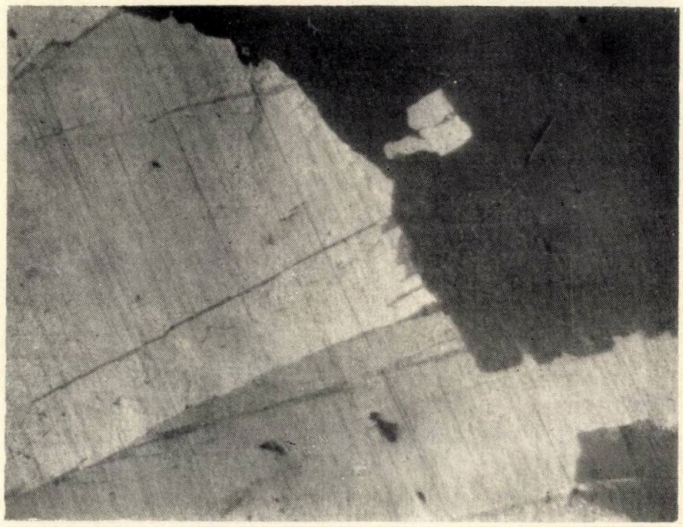


Fig. 2. — Micrografia unei probe de aliaj de tip *P*, turnat și omogenizat. Polizare și atac electrolitic. Fotografie în lumină polarizată. Mărire 100 :1.

c. 2331 d. p. 260

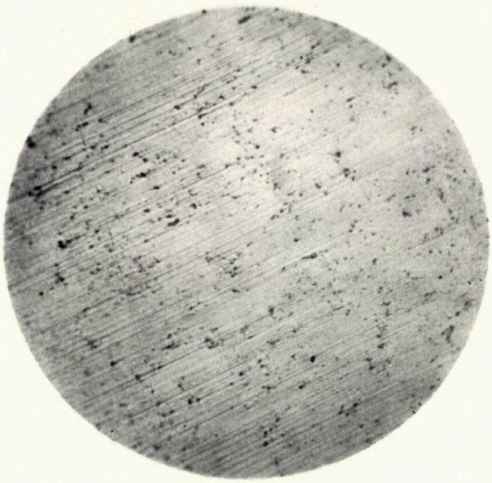


Fig. 3. — Micrografia unei probe de aliaj de tip *N* după presare cu 8 t/cm² și sinterizare la 400°C. Neatacată. Mărire 250 :1.

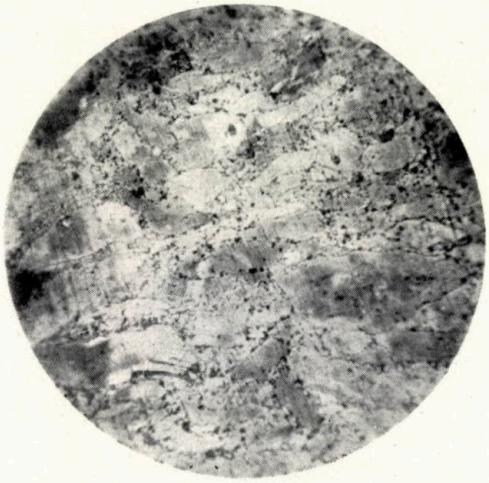


Fig. 4. — Micrografia aceleiași probe de aliaj de tip *N* după atac cu soluție de acid azotic 20%. Mărire 250 : 1.

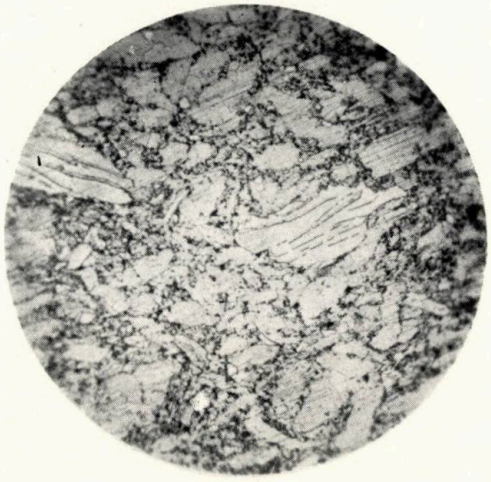


Fig. 5. — Micrografia unei probe de aliaj de tip *P* presată cu 8 t/cm² și sinterizată la 450°C. Atac cu acid azotic sol. 20%. Mărire 250 :1.

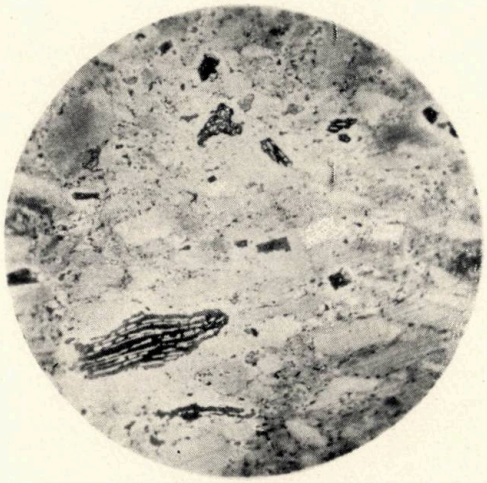


Fig. 6. — Micrografia aceleiaşi probe de aliaj de tip *P* după atac cu reactivi selectivi. Se observă precipitări de compus PbTe şi eutectic ($Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - PbTe$). Mărire 250 :1.

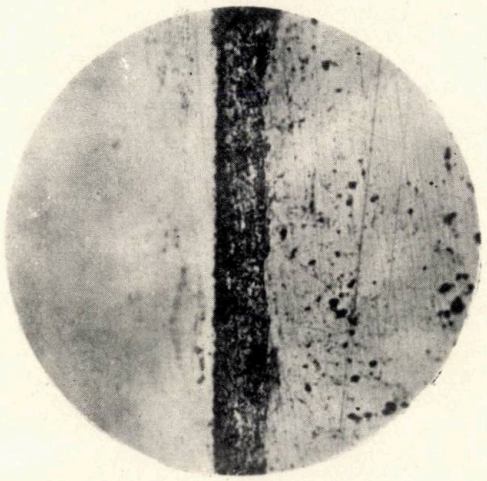


Fig. 7. — Micrografia contactului de comutaţie. Partea stîngă plăcuţa de cupru, lipitura stratificată (Sn-In aliaj Bi-Sn) şi aliajul semiconductor cu bază de telur (dreapta). Mărirea 500 : 1.

### 6. CONCLUZII

Pe baza cercetării caracteristicilor semiconductoare ale aliajelor cu telur obținute după tehnologia indicată în articol se pot formula următoarele concluzii :

1. Aliajele elaborate pe baza compușilor semiconductori $Bi_2Te_3$, $Sb_2Te_3$ și $Bi_2Se_3$ cu diferite adaose pentru realizarea semiconductibilității de tip *P* și *N*, posedă caracteristici termoelectrice remarcabile, adecvate pentru confecționarea frigoelementelor.

2. Aceste aliaje se pot obține pe bază de materii prime din țară, purificate în prealabil prin metodele metalurgiei semiconductorilor, pînă la un grad de puritate de 99,99%.

3. Prin presare și sinterizarea pulberilor din aceste aliaje se pot obține comprimate de formă adecvată, cu porozitate uniform distribuită și caracteristice termoelectrice bune.

4. S-a pus la punct tehnologia lipirii contactelor de comutație care să asigure o rezistență de contact cît mai redusă pentru a nu micșora eficacitatea termoelectrică.

5. Efectul Peltier rezultat poate produce o răcire suficientă pentru construirea unui microfrigider, rămînînd de pus la punct problemele de izolație termică și disiparea căldurii de la sudurile calde.

*Primită la redacție la data de 15 decembrie 1962*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ХОЛОДИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ НА ТЕЛЛУРОВОЙ ОСНОВЕ

### РЕЗЮМЕ

Были изготовлены полупроводниковые сплавы типа N и P на теллуровой основе, используя для этого исходные материалы, имеющиеся в РНР, очищенные методами металлургии полупроводников до степени чистоты 99,99%.

Были установлены оптимальные состав и технология изготовления сплавов с хорошими термоэлектрическими характеристиками, представленными в таблице 1. Были также установлены размеры брикетов, полученных прессованием и спеканием порошков, и соотношение сечений.

Исследовались микроструктуры и микротвердость сплавов с оценкой при этом пористости и структурных составляющих.

Пайка коммутационных контактов производилась на предварительно луженых медных пластинках, используя для этого сплав Bi — Sn для обеспечения лучшего сцепления и для получения возможно меньшего удельного сопротивления. Были рассчитаны холодильные

параметры, перепад напряжения на каждом холодильном элементе и номинальное сопротивление. Данные, полученные при измерении этих параметров, полностью соответствовали расчетным данным. После монтажа холодильной батареи проводились опыты для измерения падения температуры при питании установки пульсирующим и постоянным током. Результаты, полученные без применения теплоизоляции и без рассеяния тепла от горячих спаев достаточны для того, чтобы утверждать о возможности построения микрохолодильника на основе этих холодильных элементов.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микрография отлитого и гомогенизированного образца из сплава типа N. Шлифование и травление — электролитическое. Фотография получена в поляризованном свете. Увеличение 100: 1.

Рис. 2. — Микрография отлитого и гомогенизированного образца из сплава типа P. Шлифование и травление — электролитическое. Фотография получена в поляризованном свете. Увеличение 100 :1.

Рис. 3. — Микрография образца типа N после прессования при 8 т/см$^2$ и спекании при 400°C. Без травления. Увеличение 250 :1.

Рис. 4. — Микрография того же образца из сплава типа N после травления 20 %-ным раствором азотной кислоты. Увеличение 250: 1.

Рис. 5. — Микрография образца из сплава P, спрессованного при 8 т/см$^2$ и спеченного при 450°C. Травление 20 %-ным раствором азотной кислоты. Увеличение 250: 1.

Рис. 6. — Микрография того же образца из сплава типа P после травления селективными реагентами. Видны выделения соединения PbTe и эвтектика $Bi_2Te_3$ — $Sb_3Te_3$ — PbTe. Увеличение 250: 1.

Рис. 7. — Микрография коммутационного контакта. Слева-направо: медная пластинка, луженный спай (Sn — In сплав Bi — Sn) и полупроводниковый сплав на теллуровой основе. Увеличение 500 : 1.

# DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DES FRIGOÉLÉMENTS CONTENUS DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS À BASE DE TELLURE

## RÉSUMÉ

Utilisant des matières premières existant en Roumanie et purifiées par les méthodes de la métallurgie des semi-conducteurs jusqu'à un degré de pureté de 99,99%, les auteurs ont élaboré des alliages semi-conducteurs à base de tellure, des types *N* et *P*. Ils ont déterminé la composition optimum et la technologie d'obtention d'alliages à caractéristiques thermoélectriques remarquables, indiquées dans le tableau 1. Ils ont établi les dimensions des comprimés obtenus, avec des poudres, par pressage et frittage, et le rapport des sections.

Ils ont étudié la microstructure et la microdureté des alliages et évalué la porosité et les constituants structuraux.

La fixation des contacts de commutation a été réalisée, sur de petites plaques de cuivre préalablement étamées, en utilisant de l'indium pur et un alliage de Bi-Sn pour assurer une meilleure adhérence et une résistance spécifique réduite. Ils ont calculé les paramètres frigorifiques, la chute de tension pour un frigoélément et la résistance nominale. La détermination de ces paramètres a été en pleine concordance avec les valeurs calculées. Après montage de la frigobatterie, ils ont effectué des essais pour se rendre compte de la baisse de température en l'alimentant avec du courant pulsatif et du courant continu. Les résultats obtenus, sans isolation thermique ni perte de chaleur aux soudures chaudes, ont été satisfaisants ; ils ont permis de certifier la possibilité de construire un microfrigidaire fondé sur ces frigoéléments.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Micrographie d'un échantillon d'alliage du type *N*, coulé et homogénéisé. Polissage et attaque électrolytique. Photographie en lumière polarisée. Agrandissement 100 : 1.

Fig. 2. — Micrographie d'un échantillon d'alliage du type *P*, coulé et homogénéisé. Polissage et attaque électrolytique. Photographie en lumière polarisée. Agrandissement 100 :1.

Fig. 3. — Micrographie d'un échantillon d'alliage du type *N*, après pressage à 8 t/cm$^2$ et frittage à 400°C. Non attaqué. Agrandissement 250 :1.

Fig. 4. — Micrographie du même échantillon du type *N* après attaque par une solution d'acide azotique à 20 %. Agrandissement 250 :1.

Fig. 5. — Micrographie d'un échantillon d'alliage du type *P* pressé à 8 t/cm$^2$ et fritté à 450°C. Attaque par une solution d'acide azotique à 20 %. Agrandissement 250 :1.

Fig. 6. — Micrographie du même échantillon d'alliage du type *P* après attaque par des réactifs sélectifs. On observe des précipitations du composé PbTe et un eutectique ($Bi_2Te_3$-$Sb_2$ $Te_3$—PbTe). Agrandissement 250 :1.

Fig. 7. — Micrographie du contact de commutation. A gauche, la petite plaque de cuivre et la soudure stratifiée (Sn-In-alliage Bi-Sn) ; à droite, l'alliage semi-conducteur à base de tellure. Agrandissement 500 :1.

## BIBLIOGRAFIE

1. M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, St. cerc. metalurg., **7**, *1*, 33 (1962).
2. C. CLEPER, St. cerc. metalurg., **6**, *3*, 305 (1961).
3. — St. cerc. metalurg., **7**, *2*, 179 (1962).
4. N. PETRESCU, M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, St. cerc. metalurg., **5**, *1*, 51 (1960).
5. M. PROTOPOPESCU, N. PETRESCU, D. DRIMER, A. MOROIANU, St. cerc. metalurg., **6**, *4*, 375 (1961).
6. M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, E. FOKT , St. cerc. metalurg., *4*, *3*, 311 (1959).
7. M. PROTOPOPESCU şi colaboratori, St. cerc. metalurg., *4*, *1*, 33 (1959).
8. N. LUSCAL , St. cerc. metalurg., **7**, *4*, 393 (1962).
9. Л. С. СТИЛБАНС, Журнал технической физики, **28**, *2*, 262 (1958).
10. J. BLACK, E. M. CONWELL, L. SEIGLE, C. W. SPENCER, Physics and Chemistry of Solids, *2*, 240 (1957).
11. J. C. MC HUGH, W. A. TILLER, Trans. Metallurgical Soc. AIME, **215**, *4*, 651 (1959).

12. A. F. IOFFE, *Semiconductor Thermoelements ans Thermoelectric Cooling*, *Infosearch*. London, 1957.
13. — *Полупроводниковые термоэлементы*. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, Ленинград, 1960.
14. Е. А. КОЛЕНКО, Л. С. СТИЛЬБАНС, *Термоэлектрические холодильники. Полупроводники в науке и технике*, II, кап. 17, Изд. Акад. Наук СССР, Москва, Ленинград, 1958.
15. А. И. БУРНШТЕЙН, *Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств*. Физматгиз, Москва, 1962.

# CONTRIBUŢII LA STUDIUL SUBSTRUCTURII CELULARE ÎN ALUMINIU ALIAT CU CUPRU

DE

N. PETRESCU şi M. SOMEŞAN

Una din problemele importante pe care le ridică procesul de solidificare al aliajului este problema segregaţiilor.

Astăzi, toată lumea este de acord asupra rolului important pe care-l au segregaţiile în piese turnate şi lingouri. Ca un exemplu al implicaţiilor practice ale segregaţiilor este suficient să amintim că ele sînt cauza unei serii întregi de defecte care apar la forjarea lingourilor de dimensiuni mari.

În anumite condiţii de solidificare, impurităţile dintr-un metal pot determina substructuri tipice. O astfel de substructură, care reprezintă o formă deosebită de segregare şi totodată un mecanism particular de cristalizare, este substructura celulară.

Substructura celulară a fost studiată de Rutter şi Chalmers [1] şi Tiller şi Rutter [2] care au explicat modul ei de formare şi i-au determinat condiţiile de stabilitate în funcţie de parametrii de creştere. Experienţele efectuate de aceşti cercetători pe aliaje de plumb sau staniu au confirmat teoria elaborată. Variabilele care controlează formarea substructurii celulare sînt viteza de solidificare, compoziţia chimică şi gradientul de temperatură. Pentru a trata procesul de formare al substructurii celulare, considerăm cazul cel mai simplu al solidificării care are loc în lungimea unei bare, de la un capăt spre celălalt capăt, materialul supus solidificării fiind un aliaj binar de compoziţia $C_0$ cu o diagramă de echilibru ca aceea din figura 1.

Se pot face următoarele observaţii asupra procesului care are loc :

Solidificarea începe cu separarea unui solid de compoziţie $KC_0$, unde $K$ este coeficientul de repartiţie al impurităţii (raportul între concentraţia de impuritate în solid şi concentraţia de impuritate în lichid). În cazul nostru $K$ are o valoare subunitară, ceea ce face ca solidul format să fie mai sărac în impuritate. Elementul impuritate se concentrează în-

tr-un strat de lichid din faţa frontului de cristalizare atingînd în lichidul adiacent interfeţei concentraţia maximă de $C_0/K$ peste care nu poate trece datorită difuziei sale în volumul de lichid.

Descreşterea concentraţiei elementului în lichid (fig. 2) are loc după o lege exponenţială exprimată prin relaţia

$$C = C_0 \frac{1-K}{K} \exp(-R_x/D) + C_0, \tag{1}$$

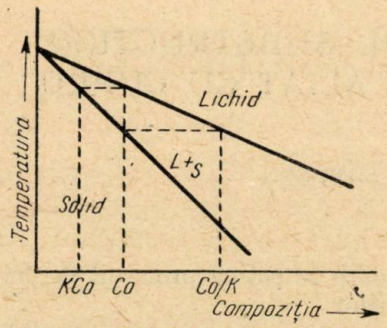



Fig. 1. — Porţiune din diagrama de echilibru a unui aliaj binar.

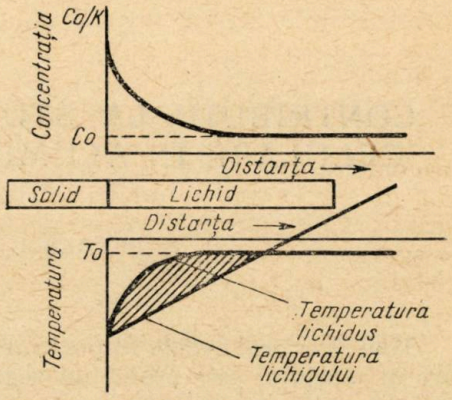



Fig. 2. — Variaţia concentraţiei şi a temperaturii de solidificare, a lichidului din faţa frontului de solidificare în condiţii de echilibru şi producerea subrăcirii constituţionale în afara echilibrului.

în care

$R$ = viteza de solidificare,
$D$ = coeficientul de difuzie al elementului dizolvat în lichid,
$x$ = distanţa măsurată de la interfaţă în lichid.

Grosimea stratului bogat în element impuritate este între $10^{-2}$ şi $10^{-4}$ cm, depinzînd de viteza de cristalizare. Deoarece în grosimea stratului fiecare punct are o concentraţie diferită, urmează conform diagramei de echilibru că posedă şi o temperatură de solidificare diferită. Această temperatură [3] poate fi reprezentată prin ecuaţia

$$T = T_0 - m\, C_0 \left[1 + \left(\frac{1-K}{K}\right) \exp(-R_x/D)\right], \tag{2}$$

în care

$T_0$ = temperatura de topire a metalului pur,
$T$ = temperatura lichidus,
$m$ = panta curbei lichidus.

În figura 2 este reprezentată temperatura lichidus corespunzătoare variaţiei de concentraţie în stratul de lichid din faţa frontului de solidificare. Temperatura reală a lichidului este însă determinată de legile trans-

ferului de căldură și este exprimată în majoritatea cazurilor printr-o linie dreaptă. Lichidul care posedă o temperatură mai joasă decît temperatura lichidus corespunzătoare concentrației sale este subrăcit. În cazul reprezentat în figura 2 aria haşurată reprezintă diferite grade de subrăcire a lichidului de compoziție variabilă.

Subrăcirea care ia naștere pe această cale datorită schimbărilor de compoziție care apar în lichid în timpul solidificării se numește subrăcire constituțională. Stratul de lichid subrăcit constituțional se găsește într-o stare instabilă favorizînd în regiunea ocupată de el un proces de solidificare caracterizat prin formarea unor proeminențe care înaintează rapid în lichid.

Dacă o asemenea proeminență pătrunde în regiunea subrăcită, după o oarecare avansare ea întîlnește porțiuni de lichid cu o subrăcire constituțională și mai mare care îi ușurează creșterea. Dezvoltarea proeminențelor de solid sărac în impurități produce o concentrare a elementului impuritate spre marginile proeminenței, determinînd ca rezultat al creșterii o segregație sub forma unei rețele intercelulare. Structura unui solid cristalizat pe baza acestui mecanism va fi formată din prisme paralele orientate în direcția creșterii și separate între ele prin segregații. Privite în secțiune perpendiculară pe direcția creșterii, structura descrisă este formată dintr-o rețea de celule, a căror formă se apropie de aceea a unor hexagoane. În aliajele de Pb sau Sn studiate în lucrările citate, substructurile celulare realizate se caracterizează printr-o formă foarte regulată a celulelor. Punerea în evidență a substructurii celulare în aceste aliaje s-a făcut prin decantarea rapidă a metalului lichid într-un anumit moment al cristalizării. Pe suprafața astfel obținută limitele dintre celule apar ca depresiuni. Ca rezultat al cristalizării celulare fiecare grăunte din structura metalului are o substructură columnară orientată în direcția creșterii.

După cum s-a arătat mai sus, substructura celulară poate apărea numai în condițiile subrăcirii constituționale, deci cînd temperatura reală a lichidului într-o regiune limitată se găsește sub temperatura lichidus. În cazul în care temperatura reală a lichidului se află deasupra temperaturii lichidus este evident că substructura celulară nu se poate forma. Condițiile care delimitează posibilitatea de apariție a substructurii celulare sînt deci condițiile limită pentru ca subrăcirea constituțională să aibă loc și se exprimă prin tangența în punctul interfeței solid-lichid a curbei temperaturii lichidus cu curba temperaturii reale (fig.3).

Punînd în ecuație condiția de tangență prin egalarea pantelor celor două curbe, respectiv prin egalarea

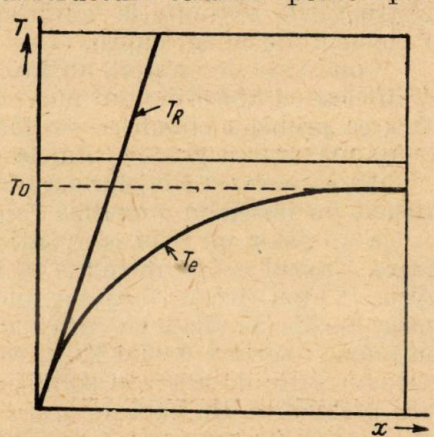



Fig. 3. — Condițiile de solidificare specifice limitei de stabilitate a substructurii celulare.

gradientului de temperatură al curbei temperaturii reale (pe care-l vom nota cu $G$) cu gradientul temperaturii lichidus (obţinut prin diferenţierea ecuaţiei (2)), obţinem relaţia

$$G = m C_0 \cdot \frac{R}{D} \cdot \frac{1-K}{K}. \tag{3}$$

Ecuaţia de mai sus arată că între concentraţia $C_0$ şi raportul $\frac{G}{R}$ există o relaţie liniară care exprimă condiţiile critice pentru stabilitatea substructurii celulare

$$C_0 = \frac{G}{R} \cdot K_1, \quad K_1 = \frac{DK}{m(1-K)} = \text{const.} \tag{4}$$

Ecuaţia (3) a fost verificată experimental pentru aliaje pe bază de plumb sau staniu [2], [4]. În cazul aliajelor de aluminiu nu s-au efectuat studii sistematice în care să se urmărească variaţia independentă a parametrilor ecuaţiei (3) astfel încît să se poată trasa diagrama de stabilitate a substructurii celulare.

Substructura celulară în aliajele de aluminiu a fost studiată în lucrările [5], [6] şi [7] în special prin metode metalografice. Determinarea gradientului de temperatură în lucrarea [7] permite, aşa cum apreciază şi autorii, obţinerea unor rezultate semicantitative. Observarea substructurii celulare în aliaje de aluminiu s-a făcut mai ales prin punerea ei în evidenţă cu ajutorul figurilor de coroziune. Întrucît figurile de coroziune marchează puncte de intersecţie ale dislocaţiilor cu suprafaţa eşantionului, putem anticipa că acest mod de punere în evidenţă a substructurii celulare, respectiv a segregaţiilor, este indirect şi susceptibil la unele interpretări.

*Condiţii experimentale.* În lucrarea efectuată de noi, am urmărit substructurile obţinute la solidificarea unor aliaje sintetice de aluminiu cu element de aliere cupru.

Condiţiile de creştere au fost controlate prin măsurarea timpului de solidificare cu ajutorul unui montaj termodiferenţial descris mai jos. Solidificarea probelor cilindrice s-a făcut în direcţia radială, motiv care nu a permis măsurarea gradientului la temperatură.

La elaborarea aliajelor s-au folosit metale de cea mai înaltă puritate. Întrucît nu posedăm o analiză cantitativă exactă vom folosi pentru compoziţia aliajelor un titlu convenţional stabilit pe baza condiţiilor de elaborare. Cuprul a fost introdus în aliaje sub formă de prealiaje aluminiu-cupru. Pentru fiecare aliaj s-a folosit un prealiaj de 10 ori mai bogat în cupru. Seriile de aliaje cu care s-a lucrat au avut următoarele titluri convenţionale : seria I 0,0001 %Cu, seria II 0,001 %Cu şi seria III 0,01 %Cu. Toate lucrările de aliere şi solidificare au fost efectuate în creuzete cilindrice prelucrate din bară de grafit de aceeaşi puritate ca şi metalele folosite. Pentru determinarea timpului de solidificare am folosit un sistem diferenţial de termocuple care sesizează diferenţele de temperatură produse în timpul solidificării ca urmare a degajării latente de solidificare.

Instalația folosită (fig. 4) este formată dintr-un cuptor electric cu rezistență (*1*) în interiorul căruia se află un bloc cilindric de cupru (*2*). Creuzetul de grafit se găsește în centrul acestui bloc. Cele două suduri ale termocuplului diferențial se găsesc la o distanță de circa 8 mm una față de alta și sînt așezate pe direcția axei de simetrie a instalației. Una din suduri măsoară temperatura blocului de cupru, iar cealaltă, așezată în peretele creuzetului, înregistrează față de prima diferența de temperatură care se produce datorită solidificării. Capetele termocuplului au fost legate la un galvanometru de nul.

Fenomenul de solidificare a fost marcat printr-o diferență netă a temperaturii creuzetului față de bloc. Durata de solidificare este redată de curba forței electromotoare, înregistrată de galvanometru, în funcție de timp (fig. 5 *a* și 5 *b*).

Aliajele au fost solidificate în următoarele condiții :

— solidificare rapidă în aer. Creuzetul cu aliajul topit este scos din cuptor și lăsat să se solidifice în aer. Durata de solidificare = 40—60 s;

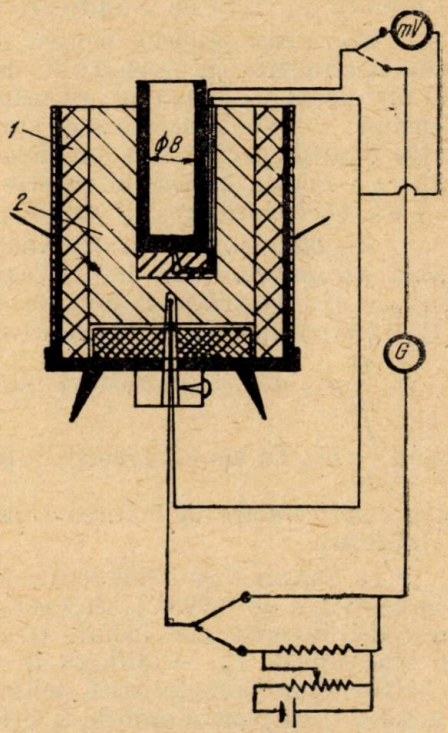



Fig. 4. — Schema instalației pentru determinarea timpului de solidificare.

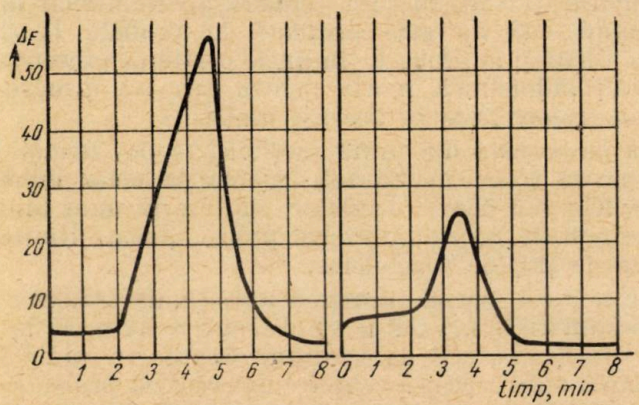



Fig. 5*a* și *b*. — Diagrame termodiferențiale ale procesului de solidificare.

— solidificare lentă în cuptor. Creuzetul se răcea o dată cu cuptorul. Din curba reprezentată în figura 5*a* rezultă un timp de solidificare de 4 minute;

— solidificare în blocul de cupru. Printr-o manevră rapidă cuptorul este ridicat şi aliajul se răcea o dată cu blocul de cupru. Curba din figura 5 *b* arată un timp de solidificare de 2,5 minute.

Pregătirea probelor pentru studiul metalografic s-a făcut prin polizare electrolitică cu un electrolit de următoarea compoziţie : acid percloric 80 ml, alcool etilic 400 ml, glicerină 57 ml. Condiţiile de polizare au fost : tensiune 85—90V, densitate de curent 3,6—4 A/cm$^2$, timp 30—40s. Instalaţia folosită permitea o circulaţie continuă a electrolitului [8]. Pentru atac s-a folosit următorul reactiv : acid azotic 10 ml, acid fluorhidric 0,3 ml, acid clorhidric 5,7 ml, alcool etilic 7 ml.

*Rezultate experimentale.* Analiza rezultatelor obţinute arată că alegerea parametrilor care influenţează stabilitatea substructurii celulare a fost de aşa natură încît faţă de condiţia critică exprimată prin ecuaţia (4) a fost realizată atît alternativa de stabilitate a substructurii celulare $C_0 > \frac{G}{R} K_1$ cît şi alternativa de instabilitate a substructurii celulare $C_0 < \frac{G}{R} K_1$. În aceste condiţii a fost verificată creşterea stabilităţii substructurii celulare la mărirea conţinutului de impurităţi şi a vitezei de solidificare.

În figurile 6 şi 7 sînt reprezentate probele din seria de aliaje cu titlu convenţional de 0,0001 % Cu (seria notată cu I) solidificate prin cele trei procedee descrise mai înainte (solidificare în aer-probele $I_1$; solidificare în bloc-probele $I_2$; solidificare în cuptor-probele $I_3$). Figura 6 reprezintă o substructură caracteristică pentru probele $I_1$ iar figura 7 o substructură caracteristică pentru probele $I_2$ şi $I_3$. Aceste micrografii, ca şi în cele care nu au menţiuni speciale, sînt efectuate pe secţiuni practicate după una din generatoarele probelor cilindrice. Se observă că în seria I de probe cu un conţinut mic de impurităţi substructura celulară apare numai în proba $I_1$ — solidificată rapid — şi nu este prezentă în probele $I_2$ şi $I_3$ — solidificate mai lent. Chiar şi în proba $I_1$, în unele porţiuni, prezenţa substructurii celulare pare a fi îndoielnică, motiv pentru care s-a urmărit şi substructura unei secţiuni transversale în aceeaşi probă.

În figura 8, obţinută pe această din urmă secţiune, se pot urmări, începînd din partea superioară (care marchează intersecţia celor două secţiuni), limitele dintre celule, sau pereţii celulelor, sub forma unor linii de culoare mai deschisă îndreptate înspre interiorul probei. Aceste limite întregesc imaginea spaţială de prisme a celulelor.

În figura 9 este reprezentată partea centrală a secţiunii transversale. Substructura celulară formată la începutul solidificării a avansat înspre interiorul probei în direcţia radială determinînd orientarea radială a limitelor dintre celule. Lipsa substructurii celulare din centrul probei se poate explica ca o consecinţă a faptului, observat mai înainte la această serie de probe, că o răcire mai înceată duce la modificarea raportului $\frac{G}{R}$

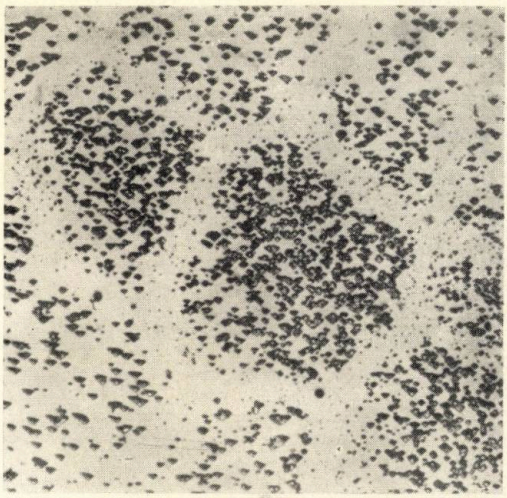


Fig. 6. — Substructura celulară în probele $I_1$. Mărire 120 :1.

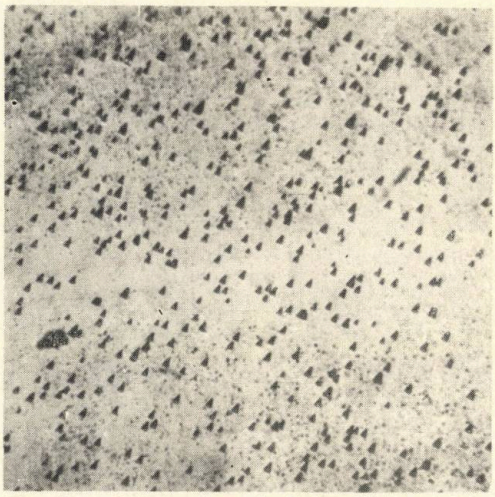


Fig. 7. — Substructura de dislocații în probele $I_2$. Mărire 120 :1.

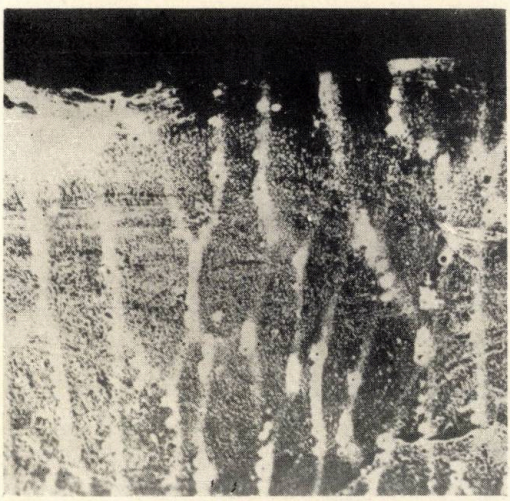


Fig. 8. — Substructura celulară în secțiunea transversală a probei $I_1$ din figura 6. Mărire 70 :1.

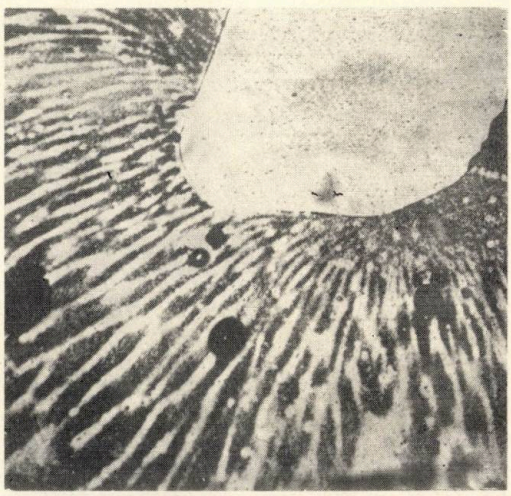


Fig. 9. — Substructura centrului probei $I_1$ din figura 6. Mărire 70 :1.

c. 2331 d. p. 270

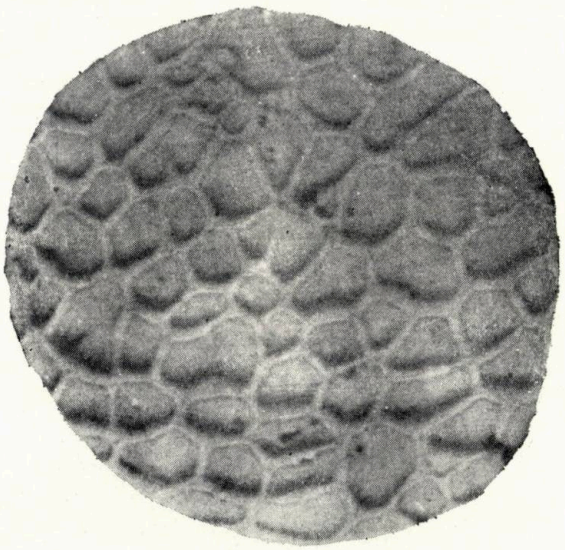


Fig. 10. — Substructura celulară în probele $III_1$ după polizare electrolitică. Mărire 90 :1.

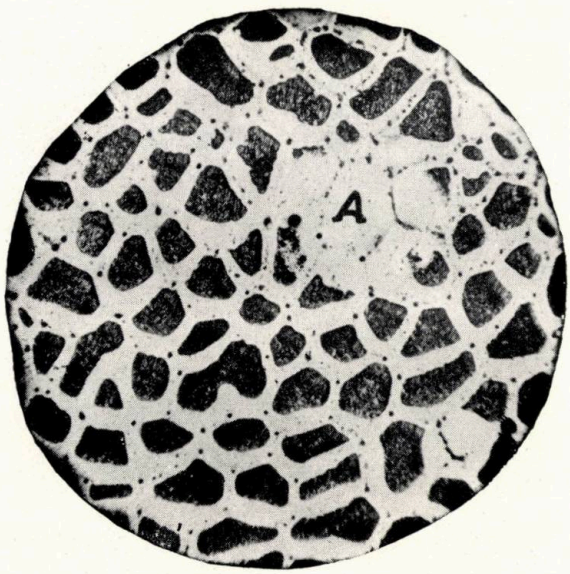



Fig. 11. — Substructura celulară în proba $III_1$ din figura 10 după polizare electrolitică și atac chimic. Mărire 90 :1.

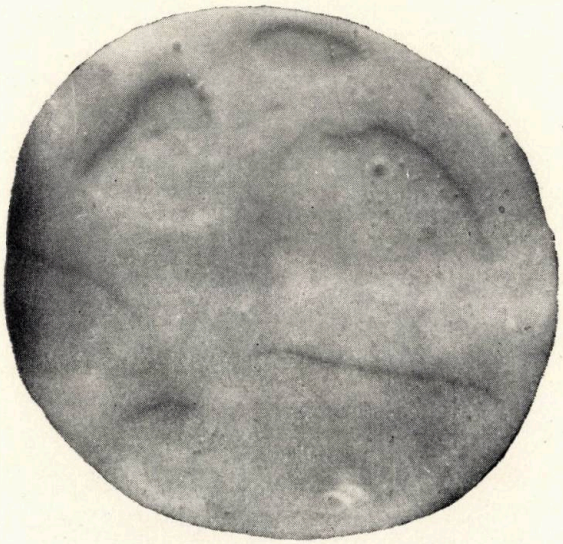


Fig. 12. — Substructura celulară în probele $III_3$ după polizare electrolitică. Mărire 90 :1.

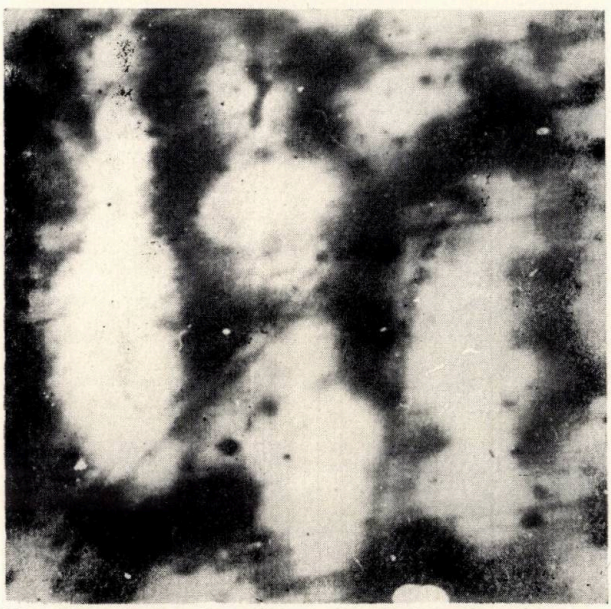


Fig. 13. — Autoradiografie reprezentînd segregația cuprului la marginile celulelor. Mărire 90 :1.

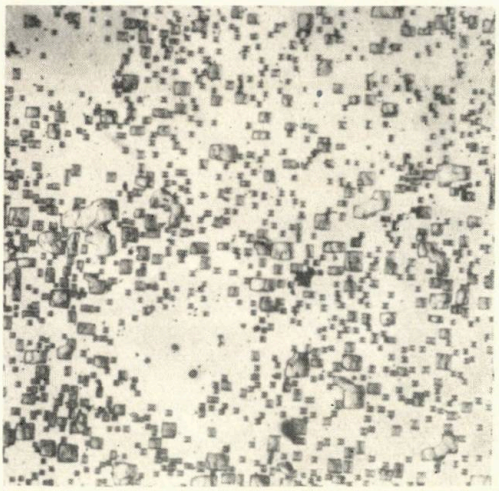


Fig. 14. — Cîmp de dislocații în interiorul celulelor. Mărire 340 :1.

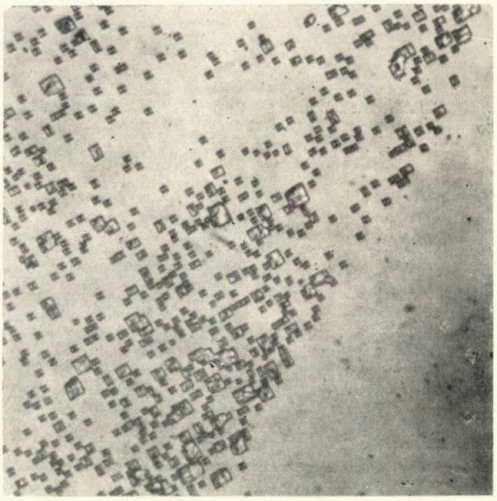


**Fig. 15. —** Cîmp de dislocații la limita unei celule. Mărire 340 :1.

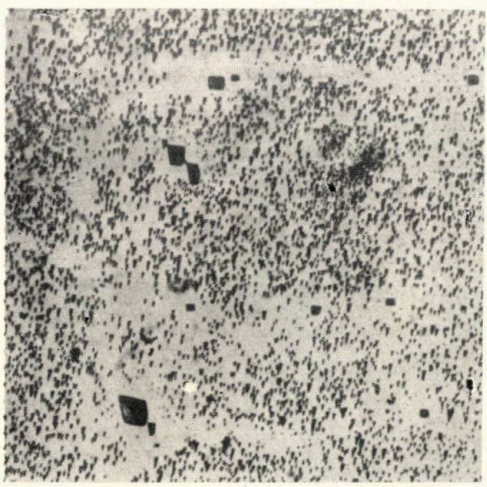


Fig. 16. — Figuri de coroziune în zona limitelor dintre celule. Mărire 120 :1

față de $C_0$ astfel încît se trece din domeniul stabilității substructurii celulare în cel al instabilității acestei substructuri. Cum în centrul probei răcirea s-a făcut mai încet, este posibil ca regimul tranzitoriu al condițiilor de solidificare din proba $I_1$ să fi dat posibilitatea prinderii în interiorul probei a limitei critice de stabilitate a substructurii celulare. Partea centrală a acestei probe are o structură caracteristică probelor $I_2$ și $I_3$, adică este constituită dintr-un cîmp omogen de dislocații. În probele din seria II conținutul mai mare de impurități a dat posibilitate apariției substructurii celulare și la viteze mai mici de solidificare. Astfel în această serie, substructura celulară apare atît în probele $II_1$ cît și în probele $II_2$, fiind absentă numai în probele $II_3$. În probele din seria III, cu un conținut și mai ridicat de impurități, substructura celulară apare în toate probele, inclusiv cele solidificate în cuptor (probele $III_3$).

În cadrul unei serii de probe, pe măsură ce viteza de solidificare scade, dimensiunile celulelor se măresc.

Rezultatele experiențelor de mai sus atestă existența în aliajele de aluminiu-cupru a unei limite nete de stabilitate pentru substructura celulară în conformitate cu ecuația (4). Un conținut mai mare de impurități al aliajului stabilizează substructura celulară, determinîndu-i apariția într-o gamă mai largă a vitezelor de solidificare. Limitele între celule se formează și sînt stabile pentru că ele sînt capabile să capteze impuritatea, care altfel s-ar găsi în stratul adiacent interfeței solid-lichid. Formarea limitelor poate provoca astfel micșorarea subrăcirii constituționale (9). Putem deci considera acțiunea limitelor drept un efect care se opune cauzei care i-a dat naștere. Pe măsură ce încercăm să mărim subrăcirea constituțională în lichid, interfața contribuie la micșorarea ei, furnizînd o cantitate din ce în ce mai mare de limite. Mărirea vitezei de solidificare duce astfel la mărirea numărului de limite intercelulare, care pot capta mai repede impuritățile, iar micșorarea vitezei de solidificare are ca efect reducerea numărului de limite și deci mărirea suprafeței celulelor. Este edificatoare din acest punct de vedere diferența între mărimea celulelor unei probe III solidificată repede (fig. 10) și mărimea celulelor unei probe solidificată lent (fig. 12).

În toate considerațiile de mai sus am presupus că are loc concentrarea impurităților în spațiul dintre celule. Ne-am propus să demonstrăm experimental această concentrare cu ajutorul izotopilor radioactivi. În acest scop probele noastre au fost activate în reactor într-un flux de $10^{12}$ neutroni/cm$^2$ s.

Proprietățile nucleare ale aluminiului și cuprului fac posibilă activarea diferită a celor două metale din aliaj. Astfel, $Cu^{63}$, datorită valorii mari a secțiunii sale eficace de captură pentru neutroni (4,3 barni), se activează puternic și, ca urmare a timpului de înjumătățire de 12,88 ore al izotopului său radioactiv ($Cu^{64}$), activitatea sa se menține la o valoare ridicată într-un timp de ordinul zilelor, pe cînd $Al^{27}$, care are o secțiune eficace mică (0,22 barni), se activează slab și, ca urmare a timpului de înjumătățire foarte mic al izotopilor săi radioactivi, activitatea sa scade la o valoare neglijabilă după o durată de timp de ordinul orelor. Datorită acestor particularități a celor două metale, s-au putut obține, lucrînd cu

probe activate la reactor, imagini autoradiografice care exprimă repartiţia cuprului în aluminiu. Autoradiografiile probelor cu structură celulară arată concentrarea cuprului la marginile celulelor. Figura 13 reprezintă o asemenea segregaţie a cuprului (cuprul este prezent în părţile întunecate din figură).

Segregaţiile de cupru influenţează dizolvarea anodică care are loc în timpul polizării electrolitice în mod diferit în cele trei serii de probe. Astfel, în timp ce la probele $I_1$ nu se observă vreo influenţă a substructurii celulare asupra dizolvării anodice, la probele $II_1$ şi $II_2$ se produce în timpul polizării electrolitice o dizolvare selectivă a suprafeţei, ceea ce dă naştere unui relief care reproduce substructura celulară. În seria de probe III relieful produs la polizare electrolitică devine şi mai adînc. Rezultă că acest fenomen de dizolvare selectivă este determinat de segregaţii şi este influenţat de mărimea concentraţiei impurităţilor în regiunile segregate.

În figura 10 se vede substructura celulară a unei probe $III_1$ aşa cum apare în urma polizării electrolitice iar în figura 11 este redat acelaşi cîmp din figura 10 în urma atacului cu reactivul descris mai înainte.

Din compararea celor două micrografii (fig. 10 şi 11) apare evident faptul că ele reprezintă aceeaşi substructură celulară. Se pune problema explicării fenomenului pe baza căruia atacul chimic este mai puternic în interiorul celulelor decît la marginea lor. În primul rînd trebuie menţionat faptul că mecanismul de atac cu reactivul utilizat are loc prin intermediul coroziunii adînci în punctele de intersecţie ale liniilor de dislocaţie cu suprafaţa. Un atac mai puţin prelungit decît cel din micrografia precedentă pune în evidenţă pe aceeaşi probă un cîmp de figuri de coroziune specific dislocaţiilor (fig. 14). Pe baza ideilor admise în prezent în legătură cu formarea dislocaţiilor în timpul solidificării, este de aşteptat că dislocaţiile să se formeze în număr mult mai mare în regiunile de segregaţii. Tiller [10] a calculat numărul de dislocaţii introduse de segregaţii şi a arătat că este cel puţin cu un ordin de mărime mai mare decît numărul de dislocaţii din interiorul celulei. Prezenţa dislocaţiilor din regiunile cu segregaţii are ca efect eliberarea tensiunilor create în reţea de către atomii străini.

Micrografiile noastre cu substructuri celulare arată însă că figurile de coroziune sînt prezente în special în interiorul celulelor şi că lipsesc aproape cu desăvîrşire în zona dintre celule. Figura 15 reprezentînd limita unei celule confirmă cele expuse mai sus. Pentru punerea de acord a fenomenului de segregare (aşa cum rezultă din teoria creşterii celulare şi cum a fost verificat de noi prin metoda autoradiografică) cu fenomenul repartiţiei figurilor de atac, cea mai simplă soluţie este să admitem ipoteza că în spaţiul dintre celule impurităţile care s-au găsit într-o concentraţie mai ridicată au dat naştere la precipitarea unei noi faze [5].

Din observaţiile noastre semnalăm următoarele obiecţiuni cu privire la această ipoteză: zona segregaţiilor apare la fel de lipsită de figuri de coroziune în aliajele de compoziţie foarte diferită atît în cazul aliajelor bogate în cupru în care uneori se poate observa prezenţa unei noi faze (fig. 11), cît şi în cazul aliajelor foarte sărace în cupru, în care nu poate fi observată prezenţa unei noi faze. Limita la care nu mai apar figurile de coroziune se întrerupe brusc (fig. 15). Această limitare netă nu se poate

atribui variației concentrației impurităților în ipoteza unei precipitări precedată de difuzie, întrucît nu este în concordanță cu legile difuziei. În figura 9 se observă că în regiunea notată cu *A* chiar în interiorul unor celule atacul a fost inhibat. Pe baza acestei observații putem presupune că și la marginile celulelor există un proces de inhibare a atacului.

S-au făcut încercări de atac în condiții diferite în ceea ce privește compoziția reactivului, temperatura sa (s-a lucrat la temperaturi cuprinse între — 10°C și + 5°C) și durata de atac (s-a lucrat în condiții de atac continuu și intermitent) și s-au obținut în toate cazurile aceleași rezultate. Uneori în zona centrală a limitei intercelulare, și mai ales a limitei dintre trei celule învecinate, apar figuri de coroziune izolate, de dimensiuni mai mari decît cele din interiorul celulelor și cu o formă geometrică particulară (fig. 16). La un atac prelungit aceste figuri de coroziune cresc mult dînd naștere la coroziuni puternice. În figura 11 se observă în jurul fiecărei celule cîte 5—7 puncte de atac care au luat naștere pe această cale.

## CONCLUZII

Studiul substructurii celulare în aluminiu aliat cu cupru cu un conținut de cupru sub 0,01% solidificat cu viteze de cristalizare de ordinul milimetrilor pe minut, a arătat creșterea stabilității substructurii celulare la mărirea conținutului de cupru și a vitezei de solidificare. Substructura celulară din aluminiu devine stabilă la un conținut de 0,01% Cu pentru viteze de solidificare mai mari de 1 mm/minut. Micșorarea vitezei de solidificare provoacă mărirea dimensiunilor celulelor. Activarea în reactor a cuprului din aliajele aluminiu-cupru a dat posibilitatea punerii în evidență pe cale autoradiografică a segregațiilor de cupru la marginea celulelor. Atacul chimic pentru dislocații, într-un mare număr de probe, pune în evidență, în regiunea dintre celule, mai bogată în impurități, un număr foarte redus de dislocații, ceea ce, după părerea noastră, nu corespunde situației reale, ci se datorește modului diferit în care acționează atacul chimic în această regiune.

*Primită la redacție la data de 15 martie 1963*

## К ИССЛЕДОВАНИЮ ЯЧЕИСТОЙ СУБСТРУКТУРЫ В АЛЮМИНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ

### РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются условия, определяющие возникновение ячеистой субструктуры, и проводится исследование, касающееся ячеистой субструктуры в алюминии, легированном медью. С этой целью были изготовлены серии алюминия, легированного медью, с условными тит-

рами 0,0001% Cu; 0,001% Cu и 0,01%Cu. Эти сплавы затвердевали в различных условиях. Исследовали стабилизацию ячеистой субструктуры в зависимости от повышения содержания примесей и скорости затвердевания. При помощи радиоактивных изотопов, используя авторадиографический метод, изучали сегрегацию меди на границах ячеек. В статье приводятся некоторые соображения в связи с выявлением ячеистой субструктуры методом травления, применяемым для обнаружения дислокаций.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Участок диаграммы состояния двойного сплава.
Рис. 2. — Изменение концентрации и температуры затвердевания жидкости перед фронтом затвердевания в равновесных условиях и возникновение конституционного переохлаждения вне равновесия.
Рис. 3. — Условия затвердевания, характерные для предела устойчивости ячеистой субструктуры.
Рис. 4. — Схема установки для определения времени затвердевания.
Рис. 5*a* и 5*b*. — Термодифференциальные диаграммы процесса затвердевания.
Рис. 6. — Ячеистая субструктура в образцах $I_1$. Увеличение 120: 1.
Рис. 7. — Дислокационная субструктура в образцах $I_2$. Увеличение 120: 1.
Рис. 8. — Ячеистая субструктура в поперечном сечении образца $I_1$ на рис. 6. Увеличение 70: 1.
Рис. 9. — Субструктура середины образца $I_1$ на рис. 6. Увеличение 70: 1.
Рис. 10. — Ячеистая субструктура в образцах $III_1$ после электролитической полировки. Увеличение 90: 1.
Рис. 11. — Ячеистая субструктура в образце $III_1$ на рис. 10 после электролитической полировки и химической обработки. Увеличение 90: 1.
Рис. 12. — Ячеистая субструктура в образцах $III_3$ после электролитической полировки. Увеличение 90:1.
Рис. 13. — Авторадиография, представляющая сегрегацию меди на краях ячеек. Увеличение 90: 1.
Рис. 14. — Дислокационное поле внутри ячеек. Увеличение 340: 1.
Рис. 15. — Дислокационное поле на границе ячейки. Увеличение 340: 1.
Рис. 16. — Коррозионные ямки в зоне раздела ячеек. Увеличение 120: 1.

# CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA SUBSTRUCTURE CELLULAIRE DE L'ALUMINIUM ALLIÉ AU CUIVRE

## RÉSUMÉ

Ce travail comprend l'analyse des conditions qui déterminent l'apparition de la substructure cellulaire, et une étude concernant la substructure cellulaire dans les alliages d'aluminium-cuivre. Dans ce but, les auteurs ont élaboré les séries d'alliages d'aluminium-cuivre aux titres conventionnels de 0,0001% de Cu, de 0,001 % de Cu et de 0,01 % de Cu. Ces alliages ont été solidifiés dans des conditions différentes et on a poursuivi la stabilisation de la substructure cellulaire en fonction de l'augmentation

de la teneur en impuretés et de la vitesse de solidification. A l'aide des isotopes radioactifs et en utilisant la méthode autoradiographique, les auteurs ont étudié les ségrégations de cuivre aux limites des cellules. L'article renferme des considérations relatives à la mise en évidence des substructures cellulaires par la méthode de l'attaque de mise en évidence des dislocations.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Portion du diagramme d'équilibre d'un alliage binaire.

Fig. 2. — Variation de la concentration et de la température de solidification du liquide situé devant le front de solidification dans des conditions d'équilibre, et production de la surfusion constitutionnelle à l'extérieur de l'équilibre.

Fig. 3. — Conditions de solidification spécifiques pour la limite de stabilité de la substructure cellulaire.

Fig. 4. — Schéma de l'installation pour la détermination de la durée de solidification.

Fig. 5 *a* et *b*. — Diagrammes thermodifférentiels du processus de solidification.

Fig. 6. — Substructure cellulaire des échantillons $I_1$. Agrandissement 120 :1.

Fig. 7. — Substructure de dislocations dans des échantillons $I_2$. Agrandissement 120 : 1.

Fig. 8. — Substructure cellulaire dans la section transversale de l'échantillon $I_1$ de la figure 6. Agrandissement 70 :1.

Fig. 9. — Substructure du centre de l'échantillon $I_1$ de la fig. 6. Agrandissement 70 :1.

Fig. 10. — Substructure cellulaire dans l'un des échantillons $III_1$ après polissage électrolytique. Agrandissement 90 :1.

Fig. 11. — Substructure cellulaire dans l'échantillon $III_1$ de la fig. 10 après polissage électrolytique et attaque chimique. Agrandissement 90 :1.

Fig. 12. — Substructure cellulaire dans les échantillons $III_3$ après polissage électrolytique. Agrandissement 90 :1.

Fig. 13. — Autoradiographie représentant la ségrégation du cuivre aux extrémités des cellules. Agrandissement 90 :1.

Fig. 14. — Champ de dislocations à l'intérieur des cellules. Agrandissement 340 :1.

Fig. 15. — Champ de dislocations à la limite d'une cellule. Agrandissement 340 :1.

Fig. 16. — Figures de corrosion dans la zone des limites entre cellules. Agrandissement 120 :1.

## BIBLIOGRAFIE

1. J. W. RUTTER, B. CHALMERS, Canadian Journal of Physics, **31**, 15—39 (1953).
2. W. A. TILLER, J. W. RUTTER, Canadian Journal of Physics, **34**, 96—121 (1956).
3. Ж. В. РУТТЕР, *Жидкие металлы и их затвердевание*. Москва, 1962.
4. D. WELTON, W. A. TILLER, J. W. RUTTER, W. C. WINEGRAD, Transaction AIMME, **203**, 1023 (1955).
5. U. BENEDICT, H. J. SEEMANN, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, **LVII**, *5*, 363—370 (1960).
6. H. BILONI, L. H. DESTAILLATS, Métaux, Corrosion-Industries, **34**, 404, 137—150 (1959).
7. Г. В. ИНДЕНБАУМ, Д. Н. ПОПОВ, Физика металлов и металловедение, **14**, *2*, 205—211 (1962).
8. W. Y. TEGART, *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Researche and Industry*. London, 1956.
9. W. A. TILLER, Journal of the Iron and Steel Institute, **192**, August, 338—350 (1959).
10. — Journal of Applied Physics, **29**, *4*, 611—618 (1958).

# UNELE ASPECTE TEORETICE PRIVIND ELABORAREA ŞI PROPRIETĂŢILE MATERIALELOR Al-$Al_2O_3$ OBŢINUTE DIN PULBERI ATOMIZATE OXIDATE ARTIFICIAL

DE

I. OPRESCU

## 1. INTRODUCERE

Teoria materialelor mixte metal-ceramică, în particular a sistemului Al-$Al_2O_3$, prezintă un deosebit interes ştiinţific cu consecinţe practice importante, în sensul alegerii căilor celor mai raţionale de dezvoltare a acestor materiale.

Elementele de bază ale acestei teorii, sub o formă generalizată, au fost prezentate anterior [1], ajungîndu-se la concluzia că influenţa corelaţiei cantitative dintre componenţii structurali ai acestor materiale asupra proprietăţilor este dependentă de gradul de realizare a principalelor condiţii structurale : aderenţa fazelor, mărimea grăuntelui metalic şi uniformitatea şi fineţea dispersiei fazelor.

Corelaţia structură-proprietăţi, element de bază al teoriei materialelor Al-$Al_2O_3$, este studiată în literatură, în condiţiile varierii în limite largi a conţinutului de oxid, numai pentru materiale tip SAP din pulberi lamelare foarte fine [2], [3], [4] etc., foarte sumar pentru materialele din pulberi lamelare fine cu conţinut redus de oxid [5], [6], [7] şi practic de loc pentru materialele din pulberi atomizate.

Într-o lucrare anterioară a autorului [8] s-au prezentat principalele proprietăţi ale zonei metaloceramice a sistemului Al-$Al_2O_3$, studiate pe pulberi atomizate cu diametrul statistic mediu 50$\mu$, oxidate artificial pînă la un conţinut de 50% $\gamma Al_2O_3$. În această lucrare s-a ajuns la principala concluzie practică că materialele cu 20—30% $Al_2O_3$ se încadrează în general ca proprietăţi la limita inferioară a domeniului materialelor tip SAP.

Pe baza acestor rezultate, lucrarea de față își propune precizarea unor elemente ale teoriei materialelor Al-$Al_2O_3$ referitoare la influența conținutului de oxid, prin intermediul factorilor structurali, asupra principalelor proprietăți ale acestora.

## 2. FACTORII CARE CONDIȚIONEAZĂ STRUCTURA MATERIALELOR

În general, structura materialelor Al-$Al_2O_3$ este determinată de următorii factori principali:

— modul de obținere a pulberii oxidate;
— conținutul de oxid;
— granulația pulberii;
— condițiile de elaborare.

Metoda de obținere a pulberii oxidate condiționează limitele de variere a conținutului de oxid, aderența și modul de dispersie a fazelor, precum și granulația pulberii.

Oxidarea artificială [8], [9] permite un grad de oxidare practic nelimitat, cu o foarte uniformă dispersie a fazei de oxid, sub formă de filme la limitele particulelor metalice pînă la un conținut de 30—35% $Al_2O_3$, după care încep să apară zone de aglomerări, datorită ataculuí total al particulelor mai mici de pulbere. Aderența fazelor este asigurată de creșterea pe particulele metalice a stratului de oxid cu volum specific apropiat de cel al metalului. Granulația pulberii scade cu creșterea conținutului de oxid, în același timp mărindu-se neomogenitatea acesteia, datorită ataculuí preferențial al particulelor mici.

Interdependența conținut de oxid — grosime medie a filmelor de oxid — granulație (materiale presate la cald) este prezentată în figurile 1 și 2.

Pentru întreg intervalul 10—50% $Al_2O_3$ variația conținutului de oxid cu grosimea filmelor este reprezentată satisfăcător în coordonate semilogaritmice de relația liniară (fig. 1 *a*)

$$\%Al_2O_3 = 14{,}4.\ln s + 10, \tag{1}$$

unde $s$ — grosimea medie a filmului de oxid, $\mu$.

O corespondență mai bună cu datele experimentale, numai pentru intervalul 6—25% $Al_2O_3$, în care separările de oxid au un caracter net de filme de grosime uniformă, este dată de relația

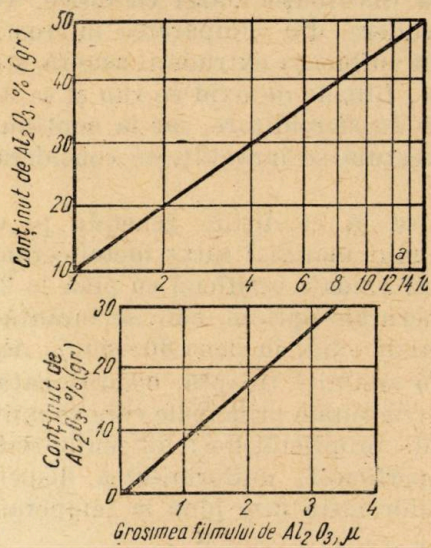
$$\%\,Al_2O_3 = 435.\frac{s}{Ds.m.i} \tag{2}$$

unde $Ds.m.i$ — diametrul statistic mediu inițial al pulberii, $\mu$ asemănătoare celor din literatură [6], care, pentru $Ds.m.i = 50$ $\mu$, este reprezentată în figura 1 *b*.

Diferența în valoarea coeficientului față de [6] se explică prin forma diferită a particulelor de pulbere, precum și prin faptul că măsurătorile au fost efectuate pe probe presate la cald.

Se poate presupune că relațiile de forma (2) au un caracter de generalitate, coeficientul relației depinzînd însă de suficient de mulți factori : forma particulei, dimensiunea medie caracteristică a acesteia, distribuția granulometrică a pulberii și natura probei.

Diametrul statistic mediu (de calcul) al grăunților finali ai materialului scade, în limite destul de strînse, cu conținutul de oxid (fig. 2).



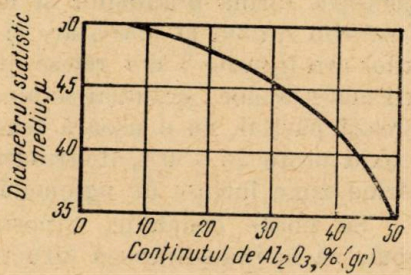




Fig. 2. — Variația diametrului statistic mediu al particulelor cu conținutul de oxid.

Fig. 1. — Variația conținutului de oxid cu grosimea medie a filmelor.

Varierea conținutului de oxid în limitele 6—50% introduce modificări importante în structura materialelor, acționînd asupra grosimii filmelor și mărimii grăunților, precum și asupra modului de distribuție a fazelor. Microstructurile materialelor cu 25% și 50% $Al_2O_3$ presate la cald, prezentate în figura 3, pun în evidență faptul că pînă la un conținut de 30—35% $Al_2O_3$ filmele de oxid, de grosime uniformă și parțial discontinue, se distribuie uniform pe limitele grăunților, pentru ca în zona 35—50% $Al_2O_3$ omogenitatea distribuției să se înrăutățească, iar grăunții, cu netă diferență de mărime, să fie complet separați de zone de oxid de grosime neuniformă.

Granulația pulberii inițiale este un factor care determină uniformitatea dispersiei fazelor prin gradul ei de omogenitate, finețea acesteia, prin valoarea ei inițială, precum și, implicit, granulația finală a materialului. Pentru obținerea unei dispersii cît mai uniforme este necesară clasarea pulberii în limite cît mai strînse, atenuîndu-se astfel și înrăutățirea dispersiei la creșterea în limite largi a conținutului de oxid. Microfotografiile din figura 3 pun în evidență influența variației granulației în limitele 25—65μ asupra gradului de uniformitate a dispersiei celor două faze.

În sfîrșit, condițiile de elaborare influențează structura materialelor sub mai multe aspecte. În primul rînd, valori prea mici ale parametrilor

operațiilor de elaborare conduc evident la structuri necorespunzătoare, nerealizînd fisurarea și ruperea parțială a filmelor de oxid și contactul între grăunți, ceea ce condiționează difuziunea atomilor metalici și deci sinterizarea materialului, avînd ca urmare obținerea unei porozități ridicate a acestuia. În al doilea rînd, natura operației principale de elaborare condiționează forma grăunților și natura distribuției fazei ceramice. Dacă ne referim numai la matrițare și extrudere, din compararea microstructurilor din figurile 3 și 4 reiese evident influența extruderii asupra structurii materialelor : grăunții se alungesc, filmele de oxid se rup și se aglomerează parțial, cu o ușoară tendință de sferoidizare, iar la conținuturi de oxid peste 25—30% distribuția acestuia se înrăutățește considerabil, apărînd zone întinse de aglomerări.

Se poate conchide, raportîndu-se la condițiile generale pe care trebuie să le îndeplinească structura unui material mixt metal-ceramică [1], că materialele elaborate din pulberi oxidate artificial cu pînă la 25—30% $Al_2O_3$ prezintă caracteristici structurale optime, care se înrăutățesc treptat, o dată cu creșterea conținutului de oxid, în zona 30—50 % $Al_2O_3$.

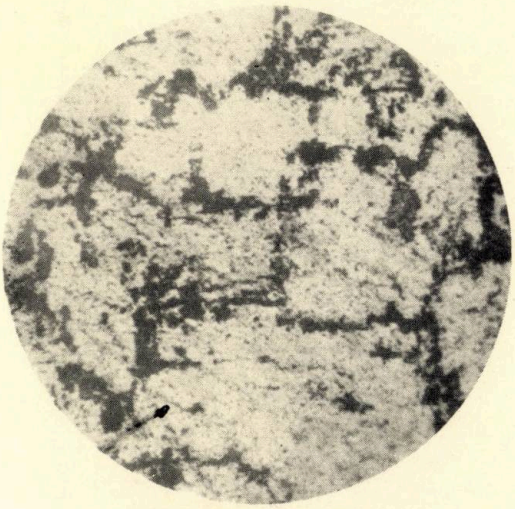
Aceste materiale îndeplinesc pe o anumită treaptă, condiționată de granulația pulberii inițiale, condițiile structurale principale care constituie premisa obținerii valorilor maxime ale proprietăților : aderența strînsă între faze prin interacțiunea lor superficială, uniformitatea dispersiei acestora, precum și inexistența reacțiilor între faze pînă la temperatura maximă de utilizare.

Se poate admite, pe baza studiului microstructural și al proprietăților [8], că la conținuturi peste 30—35% $Al_2O_3$ metodele de oxidare artificială nu sînt aplicabile în scopul obținerii unor caracteristici de rezistență ridicate, datorită separărilor grosolane de oxid care nu permit consolidarea materialelor. Limita de 30% $Al_2O_3$ poate fi împinsă spre valori mai mari prin folosirea de pulberi mai fine, ca urmare a faptului că grosimea filmului de oxid, la aceeași concentrație a acestuia, scade cu granulația pulberii, conform relației de tipul (2). Probabil că pentru obținerea materialelor cu conținuturi foarte ridicate de oxid este mai indicată îmbrăcarea inversă, a particulelor ceramice cu filme metalice, care se poate realiza printr-o amestecare mecanică intimă.

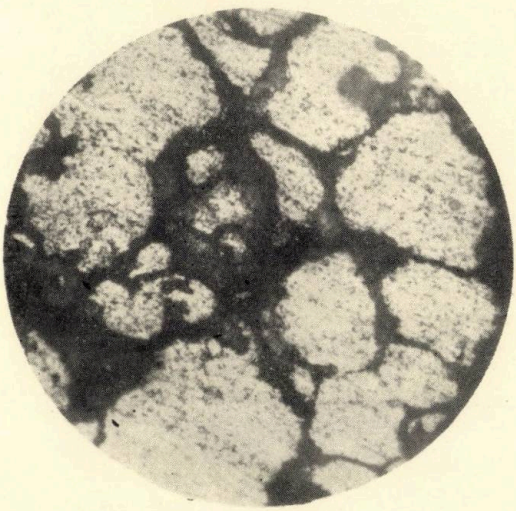
### 3. CORELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI

În lucrarea [8] s-a prezentat variația principalelor proprietăți ale materialelor din pulberi oxidate artificial cu conținutul de oxid. Factorii structurali principali prin intermediul cărora acționează conținutul de oxid la aceste materiale sînt următorii :

— granulația materialului ;
— grosimea filmelor de oxid ;
— modul de distribuție a acestora.

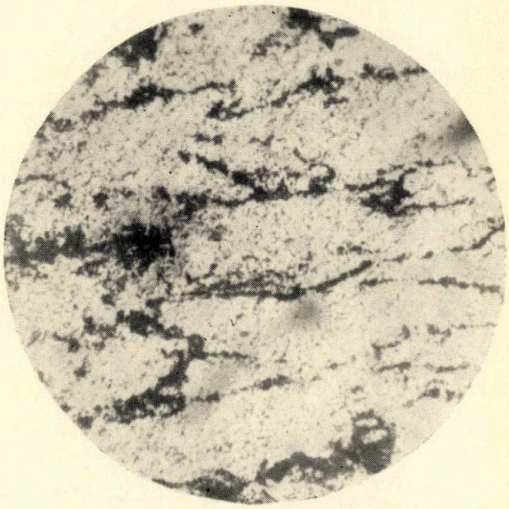


*a*

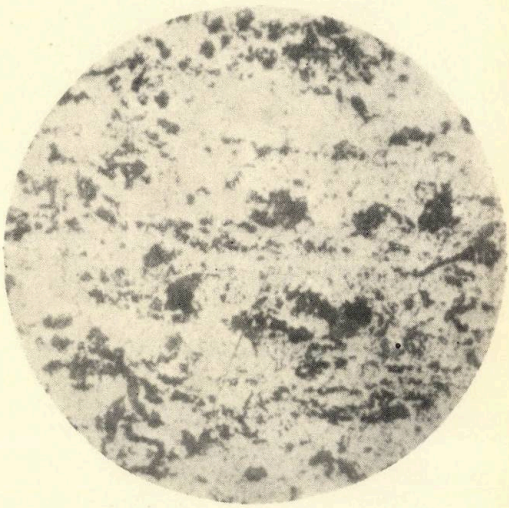


*b*

Fig. 3. — Microstructurile materialelor cu 25 % $Al_2O_3$ (*a*) și 50 % $Al_2O_3$ (*b*) presate la cald. × 500 atacate



*a*



*b*

Fig. 4. — Microstructurile materialelor cu 14 % $Al_2O_3$ (*a*) și 21 % $Al_2O_3$ (*b*) extrudate. × 500 atacate.

c. 2331 d. p. 280

### a. INFLUENŢA CONŢINUTURILOR MARI DE OXID

Deoarece materialele din literatură, din pulberi oxidate natural sau artificial, au conţinuturi în general mici de oxid (pînă la 15—16% pentru pulberile lamelare foarte fine şi sub 3—4% pentru pulberile granulare de granulaţie medie), este interesant să prezentăm influenţa conţinuturilor ridicate de oxid, pînă la 50%, prin intermediul factorilor structurali, asupra principalelor proprietăţi ale materialelor din pulberi granulare 50μ.

Variaţia principalelor proprietăţi mecanice cu primii doi factori interdependenţi, prezentată în figurile 5 şi 6, relevă în primul rînd caracterul de zonă „critică" sau „limită" al intervalului de grosime a filmelor de

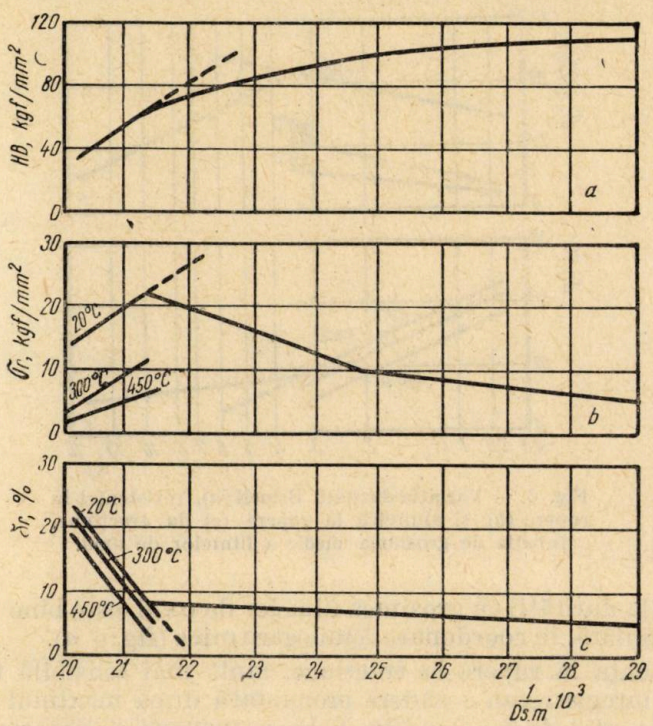



Fig. 5. — Variaţia durităţii Brinell (*a*), rezistenţei la rupere (*b*) şi alungirii la rupere (*c*) la tracţiune, funcţie de inversul mărimii medii a grăunţilor metalici.

oxid de 3—6 μ (25—35% $Al_2O_3$), care introduce schimbări calitative, ca urmare a modificărilor structurale, în variaţia proprietăţilor.

Astfel, duritatea la temperatura ambiantă creşte continuu cu conţinutul de oxid datorită micşorării granulaţiei şi în special datorită prezenţei filmelor dure de oxid de grosime crescătoare. Influenţa intervalului

critic se manifestă prin scăderea gradientului mediu de creştere (fig. 5 *a*), ca urmare a porozităţii crescînde a filmelor groase de oxid şi a gradului de sinterizare redus obţinut în prezenţa acestora. Creşterea durităţii în întreg intervalul 6—50% $Al_2O_3$ indică însă influenţa secundară a acestui din urmă factor. De asemenea, trebuie remarcat faptul că în zona 6—50%

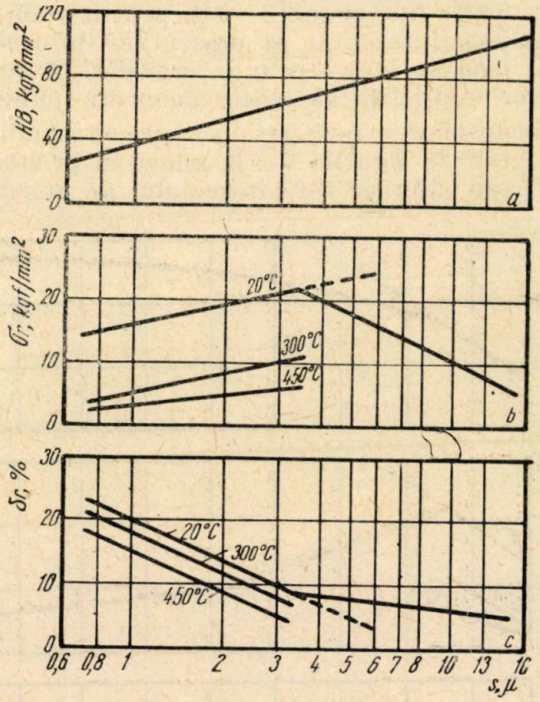



Fig. 6. — Variaţia durităţii Brinell (*a*), rezistenţei la rupere (*b*) şi alungirii la rupere (*c*) la tracţiune, funcţie de grosimea medie a filmelor de oxid.

$Al_2O_3$ variaţia durităţii cu grosimea filmelor de oxid este bine reprezentată de o relaţie liniară, în coordonate semilogaritmice (fig. 6 *a*).

Rezistenţa la rupere la tracţiune, mult mai sensibilă la gradul de sinterizare, înregistrează o cădere pronunţată după maximul la o grosime a filmelor de oxid de 3—4 μ (fig. 6 *b*), ca urmare a sinterizării reduse a materialelor şi prezenţei aglomerărilor de oxid, care degradează structura. În ceea ce priveşte alungirea la rupere (fig. 5 *c* şi 6 *c*), frîngerea curbei în zona critică arată că, creşterea grosimii filmului de oxid peste 4μ are un efect mai redus decît creşterea în zona adiacentă, în care are loc căderea pronunţată a valorii acestei proprietăţi.

Proprietăţile fizice, ca de exemplu coeficientul de dilatare liniară sau conductivitatea electrică, înregistrează căderi pronunţate în zona pînă la o grosime a filmului de oxid de 5 μ (fig. 7 *a*). Alura variaţiei coeficientului de dilatare indică influenţa puternică a filmelor de oxid în

zona 6—35% $Al_2O_3$ şi mult mai redusă în zona următoare; căderea de conductivitate electrică în zona 6—35% $Al_2O_3$ este urmarea efectului puternic de „barieră" al filmelor de oxid de grosime crescătoare, ilustrînd în acelaşi timp şi scăderea gradului de sinterizare o dată cu creşterea grosimii acestora. Materialele cu peste 30—35% $Al_2O_3$ (5—6$\mu$) se caracte-

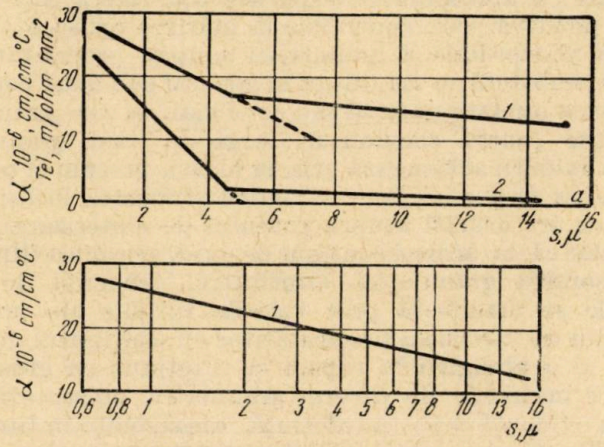



Fig. 7. — Variaţia coeficientului mediu de dilatare liniară 20—300°C (1) şi a conductivităţii electrice la 20°C (2) funcţie de grosimea medie a filmelor de oxid.

rizează prin conductivitate electrică practic nulă şi grad de sinterizare extrem de redus; compactizarea acestora are loc probabil numai printr-o impregnare „mecanică" a filmelor de oxid în metalul plastic.

Trebuie remarcată, de asemenea, suficient de buna reprezentare liniară în coordonate semilogaritmice a variaţiei coeficientului de dilatare cu grosimea filmelor de oxid, pentru întreg intervalul 6—50% $Al_2O_3$ (fig. 7 *b*).

### b. INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE OXID ASUPRA REZISTENŢEI ŞI ALUNGIRII LA RUPERE LA TRACŢIUNE

Este interesant să precizăm influenţa conţinutului de oxid în zona 6—30% $Al_2O_3$, prin intermediul factorilor structurali, asupra rezistenţei şi alungirii la rupere la tracţiune.

Creşterea redusă a rezistenţei la rupere la temperatura ambiantă, în medie de 2,5—3,5 kgf/mm²/$\mu$ sau 0,3—0,4 kgf/mm²/% $Al_2O_3$ (fig. 5 *b* şi 6 *b*), pune în evidenţă influenţa mică a filmelor de oxid asupra acestei proprietăţi, această creştere redusă fiind cauzată de micşorarea, după cum s-a arătat în limite strînse, a granulaţiei materialului şi, ca efect secundar, de blocarea limitelor grăunţilor de către filmele de oxid. Gra-

dientul mediu redus de creştere se datoreşte fără îndoială şi scăderii gradului de sinterizare cu creşterea grosimii filmelor de oxid.

Alungirea la rupere la temperatura ambiantă (fig. 5 *c* şi 6 *c*) înregistrează o variaţie mai accentuată, ceea ce indică faptul că prezenţa filmelor de oxid are o influenţă negativă, manifestată prin scăderea plasticităţii (în medie cu aproximativ 5%/$\mu$ sau 0,6—0,8%/$Al_2O_3$), mai puternică decît cea pozitivă, care contribuie la mărirea rezistenţei materialelor.

Influenţa primordială a granulaţiei asupra proprietăţilor mecanice la temperatura ambiantă se manifestă în general sub două aspecte.

La pulberile oxidate natural sau artificial, la care granulaţia variază în limite strînse pentru conţinuturi largi de oxid, granulaţia pulberii iniţiale supusă oxidării acţionează prin ea însăşi, precum şi prin doi factori rezultanţi, fineţea dispersiei fazei ceramice şi fineţea însăşi a separărilor de oxid (ceea ce are urmări asupra gradului de sinterizare), ca urmare a faptului semnalat că, la acelaşi conţinut de oxid, grosimea filmelor ceramice scade cu micşorarea granulaţiei. Cantitativ, diferenţa de granulaţie a pulberii iniţiale se manifestă prin valorile iniţiale ale proprietăţilor şi gradientul mediu de variaţie a proprietăţilor cu conţinutul de oxid. Variaţia rezistenţei şi a alungirii la rupere la tracţiune cu grosimea filmului de oxid pentru materiale de diverse granulaţii, prezentată în figura 8, pune parţial în evidenţă această influenţă. Inexistenţa în literatură a unor materiale de diverse granulaţii iniţiale oxidate natural sau artificial în limite largi nu permite din păcate extinderea comparaţiei pentru un do-

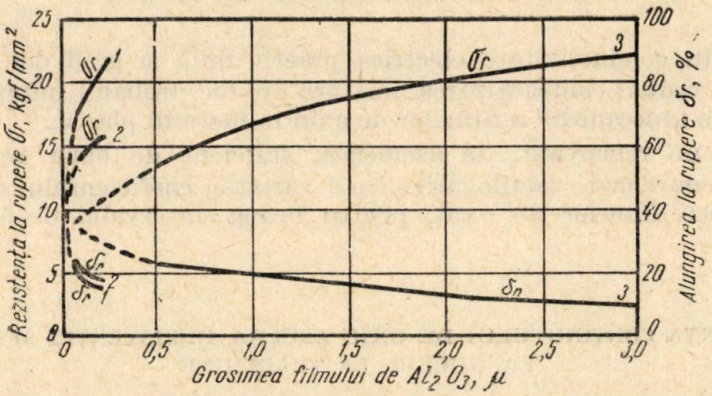



Fig. 8. — Variaţia rezistenţei şi alungirii la rupere la tracţiune la temperatura ambiantă cu grosimea filmului de oxid pentru pulberi lamelare cu grosimea medie iniţială a solzilor 8$\mu$ (*1*) şi 15$\mu$ (*2*) [6] şi pulberi granulare cu diametrul statistic mediu iniţial 50$\mu$ [8] oxidate artificial.

meniu mai întins de valori ale grosimii filmului de oxid. Se poate însă presupune că, cu cît granulaţia pulberii iniţiale este mai fină, la aceeaşi grosime a filmului de oxid, valorile rezistenţei sînt mai mari şi cele ale alungirii mai reduse, iar gradientul mediu de variaţie a proprietăţilor este mai mare.

Dacă ne referim la una şi aceeaşi pulbere cu diverse grade de oxidare micşorarea, după cum s-a văzut, redusă a granulaţiei cu creşterea conţinutului de oxid are ca urmare o variaţie în limite strînse a valorilor proprietăţilor mecanice la temperatura ambiantă, care devine neînsemnată sau chiar de sens invers după un anumit conţinut de oxid (fig. 5). Fără îndoială că filmele de oxid, cu fineţe crescătoare a dispersiei o dată cu micşorarea granulaţiei, îşi aduc aportul în variaţia proprietăţilor, însă este evident că influenţa creşterii grosimii filmelor, în condiţiile unei granulaţii aproape constante, este foarte redusă.

Cel de-al doilea aspect se referă la pulberile oxidate prin măcinare avansată, la care granulaţia se micşorează rapid o dată cu creşterea conţinutului de oxid mărindu-se mult ca urmare fineţea dispersiei fazelor, precum şi — spre deosebire de oxidarea artificială — fineţea separărilor de oxid. În acest caz, se manifestă puternic influenţa cumulată a acestor factori, comparaţia cu primul caz scoţînd în evidenţă influenţa predominantă a factorului granulaţie. Din figura 9, în care se compară principalele proprietăţi mecanice la temperatura ambiantă ale materialelor din pulberi oxidate artificial [8] cu materialele tip SAP în zona 5—25% $Al_2O_3$, reiese influenţa deosebit de puternică a scăderii granulaţiei în special în ceea ce priveşte rezistenţa la rupere şi duritatea şi mai redusă asupra plasticităţii. Rezultă că gradientul mult mai mare de variaţie a proprietăţilor cu conţinutul de oxid la materialele tip SAP faţă de cele oxidate artificial se datoreşte, pe lîngă micşorarea puternică a grăuntelui metalic, măririi simţitoare a fineţei dispersiei şi totodată a fineţei separărilor de oxid.

Dacă se realizează aderenţa fazelor, influenţa granulaţiei nu este condiţionată în mod special de metoda de oxidare. Astfel, prin oxidarea artificială prin diferite metode a pulberilor de diferite granulaţii se obţin materiale care, plasate în ordine crescătoare a conţinutului de oxid, se înscriu pe o curbă asemănătoare de variaţie a rezistenţei la rupere şi a limitei de curgere cu materiale tip SAP [4], cu gradient mediu de creştere mult superior materialelor oxidate artificial [8] (fig. 10).

Pe de altă parte, presupunînd, logic, că grosimea filmului de oxid al pulberilor [4] din figura 10 variază neînsemnat, se confirmă concluzia prezentată mai sus că granulaţia este principalul factor determinat al rezistenţei la rupere la temperatura ambiantă.

Se poate conchide că influenţa conţinutului de oxid asupra proprietăţilor mecanice la temperatura ambiantă este totalmente determinată de corelaţia granulaţie — fineţe de dispersie a fazelor — grosime a separărilor de oxid, granulaţia fiind factorul structural primordial, care îi determină pe ceilalţi.

Duritatea este o proprietate mai puţin sensibilă la granulaţie şi mai puternic influenţată de grosimea filmelor de oxid faţă de rezistenţa şi alungirea la rupere la tracţiune, care sînt determinate în primul rînd de granulaţie şi deci de fineţea dispersiei fazelor.

Datorită acestui din urmă fapt, precum şi influenţei mai puternice a creşterii grosimii filmelor de oxid asupra plasticităţii, decît asupra rezis-

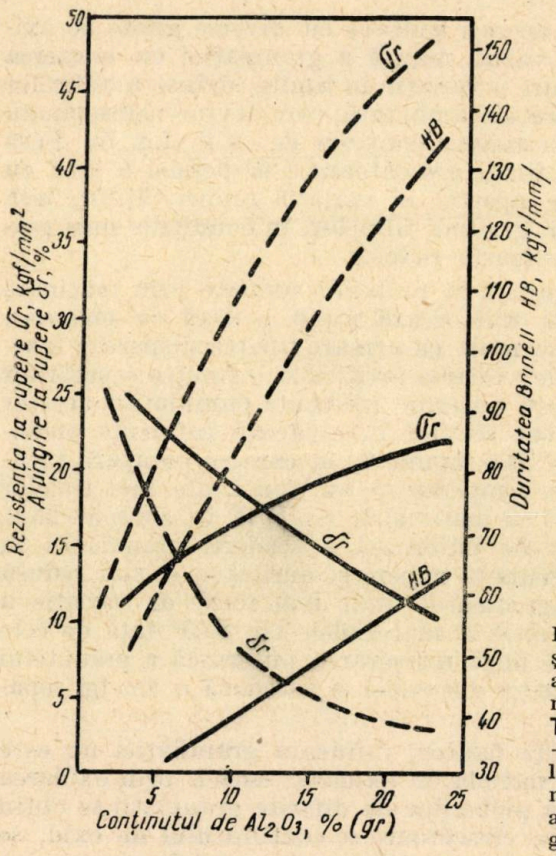



Fig. 9. — Variația rezistenței și alungirii la rupere la tracțiune și a durității Brinell la temperatura ambiantă cu conținutul de oxid pentru materiale tip SAP (---) și materiale din pulberi atomizate 50μ oxidate artificial (——).

Fig. 10. — Variația rezistenței la rupere și a limitei de curgere la temperatura ambiantă cu conținutul de oxid pentru materiale din pulberi oxidate artificial: T — granulară 180μ; Δ — lamelară 1——7μ; + — lamelară 0,8μ; × — lamelară 0,4 μ; ▽ — lamelară 0,4 μ; o — lamelară 0,17μ; ● — granulară 5—15 μ cu adaos mecanic de 11,6% $Al_2O_3$; ——— granulară 50μ inițial, oxidată artificial.

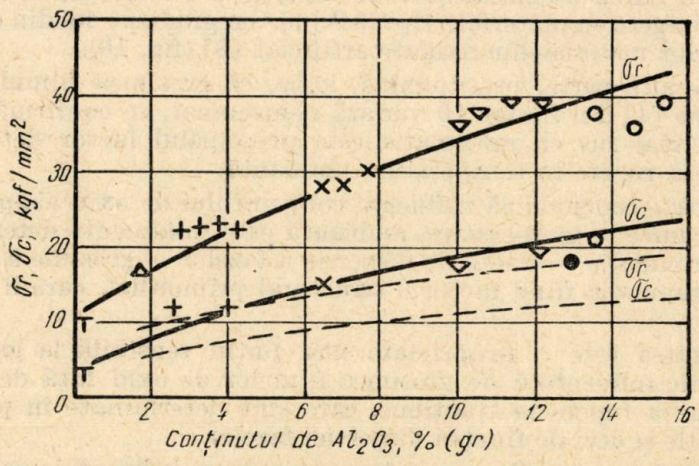



Fig. 10

tenţei, diferenţa de granulaţie nu poate fi suplinită prin mărirea conţinutului de oxid decît în limite foarte reduse şi în condiţiile unei plasticităţi mai scăzute. Variaţia rezistenţei la rupere cu alungirea pentru materialele din pulberi oxidate artificial [8] şi tip SAP (fig. 11), confirmă această concluzie, maximul de rezistenţă al primelor atingînd de abia minimul ultimelor, la o diferenţă apreciabilă de plasticitate (punctele 1 şi 2).

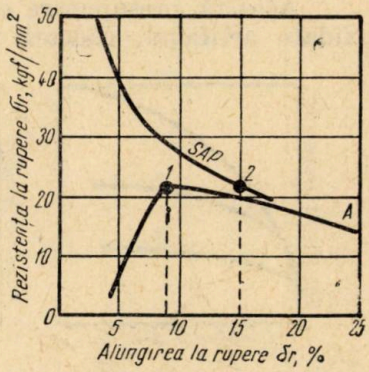



Fig. 11. — Variaţia rezistenţei la rupere cu alungirea la rupere la temperatura ambiantă pentru materiale tip SAP şi materiale din pulbere granulară 50μ oxidate artificial (A).

Rezultă că scăderea mai redusă cu conţinutul de oxid a plasticităţii materialelor oxidate artificial faţă de cele tip SAP este o superioritate aparentă, deoarece conţinutului de oxid al primelor, la care se echivalează rezistenţa ultimelor, îi corespund factori structurali dezavantajoşi (în particular, grosimea mare a filmelor ceramice), concretizaţi prin plasticitate foarte scăzută.

Practic, se poate aprecia că metoda oxidării prin măcinare avansată este singura capabilă să asigure valorile maxime ale caracteristicilor de rezistenţă la temperatura ambiantă, precum şi asocierea optimă a valorilor rezistenţei şi plasticităţii; ca urmare, proprietăţile superioare ale materialelor tip SAP constituie o limită spre care se poate tinde prin alte metode de oxidare.

Dintre acestea, metoda oxidării artificiale este cea mai promiţătoare : prin oxidarea pulberilor de granulaţii din ce în ce mai fine, se poate egala rezistenţa materialelor tip SAP la o diferenţă de plasticitate cu atît mai mică cu cît granulaţia este mai redusă, ca urmare a grosimii mai reduse a filmelor de oxid la aceeaşi concentraţie a acestuia.

Calitativ, o schemă orientativă a influenţei simultane a conţinutului de oxid şi a granulaţiei este prezentată în figura 12, care ilustrează concluzia prezentată mai sus.

În ceea ce priveşte proprietăţile mecanice la temperaturi ridicate ale materialelor elaborate din pulberi oxidate artificial, ele sînt determinate evident de valorile la temperatura ambiantă, deci în primul rînd de aceeaşi factori structurali. Ca urmare, acţiunea factorilor structurali asupra proprietăţilor este calitativ aceeaşi ca la temperatura ambiantă, fapt care reiese din amplasarea reciprocă a curbelor din figura 13, în care se compară variaţia rezistenţei şi alungirii la rupere la 300°C ale materialelor din pulberi granulare 50μ oxidate artificial şi ale celor tip SAP [10] cu conţinutul de oxid.

Pe acest fond şi determinată de el se manifestă influenţa crescîndă a filmelor de oxid la temperaturi ridicate. Astfel, diferenţa mai mică decît la temperatura ambiantă dintre gradientul mediu de naştere a rezistenţei la rupere a materialelor oxidate artificial şi de tip SAP din figura

13 (datorită în primul rînd diferenței de menținere la temperatura de încercare, de 30 min la primele și 100 ore la ultimele) pare să indice faptul că factorul grosime a filmelor de oxid are o influență mărită la temperaturi ridicate.

Această presupunere este confirmată de faptul că, la materialele oxidate artificial, căderea relativă de rezistență față de temperatura

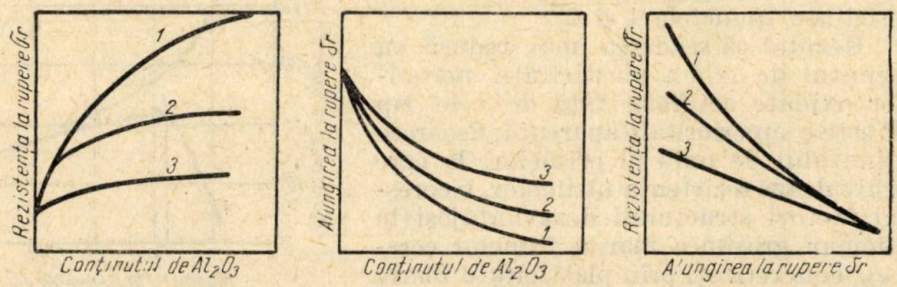



Fig. 12. — Schema calitativă a influenței conținutului de oxid și a granulației asupra rezistenței și alungirii la rupere ale materialelor Al-$Al_2O_3$ : *1* — oxidare prin măcinare avansată ; *2,3* — oxidare artificială, granulația *3* mai mare decît *2*.

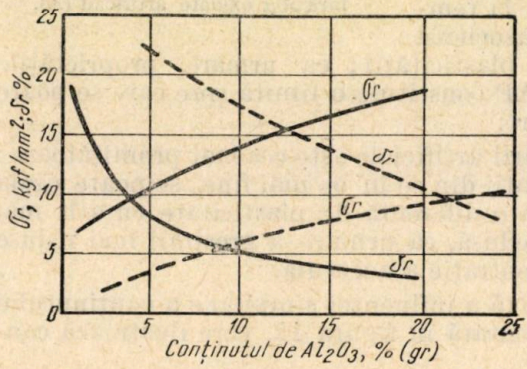



Fig. 13. — Variația rezistenței și alungirii la rupere la tracțiune la 300°C pentru materiale elaborate din pulberi 50μ oxidate artificial (---) și materiale tip SAP (——).

ambiantă se micșorează cu creșterea conținutului de oxid (fig. 14 *a*), fenomenul amplificîndu-se o dată cu creșterea temperaturii.

Plasticitatea materialelor oxidate artificial scade cu temperatura, urmînd legea generală a materialelor mixte metal-ceramică ; căderea de plasticitate față de temperatura ambiantă crește cu conținutul de oxid, cu atît mai mult cu cît temperatura este mai mare (fig. 14 *b*), ambele fenomene ilustrînd rolul preponderent al filmelor de oxid în mecanismul deformării la temperaturi ridicate.

Asupra stabilității la cald a materialelor, conținutul de oxid acționează în special prin intermediul unui singur factor structural și anume modul de distribuție a fazei ceramice. Filmele sau particulele de oxid distribuite uniform pe limitele grăunților împiedică recristalizarea colectivă

a acestora, conferind materialelor stabilitate structurală la cald, care are ca urmare stabilitatea la cald a valorilor proprietăţilor mecanice.

La materialele elaborate din pulberi oxidate artificial dispersia uniformă a filmelor de oxid pe limitele grăunţilor asigură o bună stabilitate structurală pînă la 500°C [8]. Influenţa grosimii filmelor de oxid se manifestă în special în zona 0,5—6,0μ(6—35% $Al_2O_3$), putîndu-se considera că acest factor are o acţiune neglijabilă, deoarece chiar o grosime minimă de 0,5—1,0μ asigură o cădere de duritate redusă, după încălzire de 100 ore la 500°C (fig. 15).

Din punctul de vedere al stabilităţii la cald, materialele din pulberi 50μ oxidate artificial sînt comparabile cu materialele similare din pulberi fine şi foarte fine [8], de unde rezultă că granulaţia materialului nu are o importanţă predominantă în acest caz.

Se poate deci trage concluzia că principalul factor responsabil de stabilitatea structurală şi a proprietăţilor la cald este modul de dispersie a fazelor.

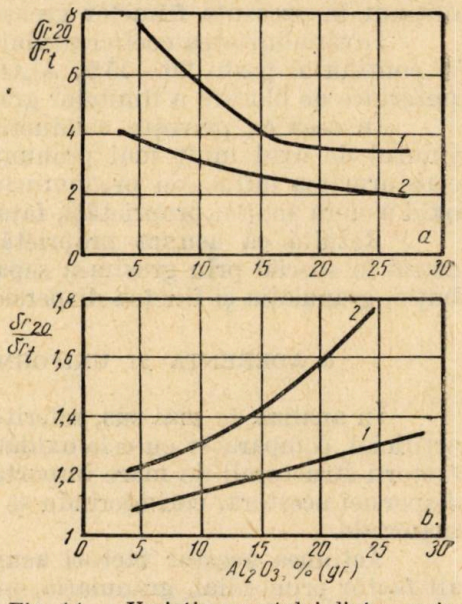



Fig. 14. — Variaţia raportului dintre rezistenţele (*a*) şi alungirile (*b*) la rupere la temperatura ambiantă şi la 300°C (*1*) şi 450°C (*2*) cu conţinutul de oxid.

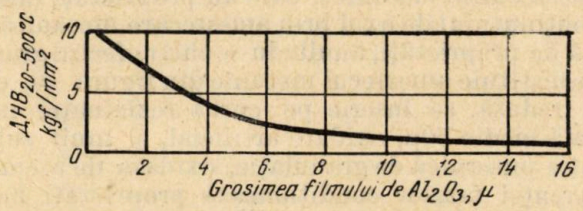



Fig. 15. — Variaţia căderii de duritate după încălzire de 100 ore la 500°C cu grosimea filmului de oxid.

## c. INFLUENŢA CONŢINUTULUI DE OXID ASUPRA UNOR PROPRIETĂŢI FIZICE

Influenţa conţinutului de oxid, prin intermediul factorilor structurali, asupra proprietăţilor fizice este diferită calitativ faţă de cea asupra proprietăţilor mecanice.

Astfel, variaţia liniară cu conţinutul de oxid, după drepte practic paralele, a coeficientului de dilatare al materialelor din pulbere 50μ oxidată artificial şi tip SAP [8], indică faptul că, creşterea grosimii filmelor de oxid la primele are acelaşi efect cu scăderea puternică de granulaţie

și mărirea finețeі dispersiei la ultimele ; faptul că dreapta de variație a materialelor oxidate artificial se găsește permanent deasupra celei a materialelor tip SAP este probabil urmarea gradului mai redus de sinterizare, obținut în prezența filmelor groase de oxid.

Invariabilitatea coeficientului de dilatare cu temperatura, în special la conținutul peste 20—25% $Al_2O_3$ [8], este evident urmarea influenței puternice de blocare a limitelor grăunților de către filmele de oxid.

În ceea ce privește conductivitatea electrică, scăderea ei cu conținutul de oxid mult mai pronunțată decît la materialele tip SAP [8] este urmarea influenței predominante a factorului grosime a filmelor de oxid asupra acestei proprietăți, față de efectul scăderii granulației.

Rezultă că asupra proprietăților fizice conținutul de oxid acționează în special prin grosimea separărilor de oxid și modul lor de distribuție, granulația și finețea dispersiei dînd efecte secundare.

### d. ADERENȚA ȘI UNIFORMITATEA DISPERSIEI FAZELOR

În analiza de mai sus, referitoare la materialele din pulberi oxidate artificial, comparativ cu cele oxidate prin măcinare avansată, s-au exclus factorii structurali de mare importanță, aderența fazelor și uniformitatea dispersiei acestora, considerîndu-se că ei sînt realizați la ambele tipuri de materiale.

Acțiunea acestor factori asupra proprietăților mecanice, alături de alt factor primordial, granulația, pune în evidență și mai pregnant faptul că conținutul de oxid nu reprezintă nimic prin el însuși. Astfel, materialele elaborate din pulberi oxidate natural sau artificial îndeplinesc această condiție structurală, ceea ce condiționează proprietățile lor optime, spre deosebire de amestecurile mecanice, care au proprietăți inferioare.

Mărirea conținutului de oxid prin amestecare mecanică are ca urmare o variație redusă de proprietăți, anulîndu-se chiar efectul granulației reduse. Un exemplu îl constituie amestecul mecanic din figura 10, care la o granulație mult mai redusă, se înscrie pe curba rezistenței materialelor cu granulație inițială medie 50μ, oxidate artificial, și mult sub curba materialelor cu variație puternică de granulație, oxidate de asemenea artificial.

Lipsa aderenței fazelor condiționează proprietăți mecanice reduse atît la temperatura ambiantă, cît și la cald, iar neuniformitatea dispersiei fazelor are ca urmare o stabilitate structurală redusă și deci căderea pronunțată a caracteristicilor de rezistență la încălzire de lungă durată.

Folosirea amestecării mecanice ca metodă de mărire a conținutului de oxid este condiționată de perfecționarea metodelor de realizare a amestecurilor foarte intime, pornind de la pulberi de mare finețe ale celor doi componenți.

Trebuie să remarcăm că în lucrarea de față nu s-au luat în considerare forma grăunților metalici, precum și cea a separărilor de fază ceramică, ca și deosebirile structurale introduse de procedeul de elaborare a materialelor ; acești factori au o influență asupra valorilor proprietăților care nu modifică calitativ tabloul fenomenelor prezentate. Lipsa datelor privitoare la influența conținuturilor mari de oxid, la pulberi atomizate

de diverse granulaţii, asupra unor proprietăţi de mare importanţă ca rezistenţă la oboseală sau comportarea la fluaj, nu a permis analizarea acestora. De asemenea, inexistenţa datelor complete asupra influenţei conţinutului de oxid şi granulaţiei pulberii asupra proprietăţilor materialelor Al-$Al_2O_3$ nu a permis ca studiul prezentat mai sus să fie mai sistematic şi mai cuprinzător.

## 4. MODULUL ŞI LIMITA DE ELASTICITATE

Materialele elaborate din pulberi oxidate artificial constituie sisteme disperse, la care una din cauzele măririi rezistenţei este creşterea modulului de elasticitate al ansamblului, efect datorit fazei refractare cu modul de elasticitate ridicat.

Relaţiile generale teoretice de calcul al modulului de elasticitate longitudinal şi al limitei elastice ale materialelor disperse [11], [12] sînt satisfăcute mulţumitor de materialele din pulberi 50 μ oxidate artificial, în zona 6—25% $Al_2O_3$; relaţiile particulare sînt următoarele:

$$E = \frac{45\,500}{7 \cdot C_{Al} + C_{Al_2O_3}}, \tag{3}$$

$$\sigma_e = 8(C_{Al} + 7 \cdot C_{Al_2O_3}), \tag{4}$$

unde $C_{Al}$, $C_{Al_2O_3}$ reprezintă concentraţiile volumetrice ale aluminiului, respectiv aluminei.

Corespondenţa bună între valorile teoretice şi cele experimentale este ilustrată de diagramele din figura 16.

Se poate considera că aplicabilitatea relaţiilor teoretice la materialele oxidate artificial este condiţionată de realizarea aderenţei fazelor. Pe de altă parte, soluţiile particulare (3), (4) satisfac ecuaţiile generale pentru valorile particulare $E_{Al} = 6\,500$ kgf/mm², $E_{Al_2O_3} = 45\,500$ kgf/mm², $\mu = \frac{E_{Al_2O_3}}{E_{Al}} = 7$ şi $\sigma_{e\,Al} = 8$ kgf/mm², inferioare celor pentru materialele tip SAP [11], de unde se poate trage concluzia că deosebirile structurale pot fi satisfăcător introduse în aceste ecuaţii prin valorile particulare ale caracteristicilor celor doi componenţi, evident în intervalul real de variaţie a acestora.

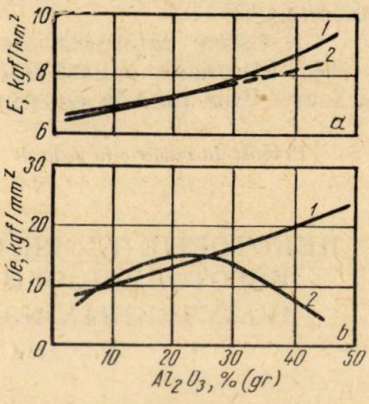



Fig. 16. — Variaţiile teoretică (*1*) şi experimentală (*2*) ale modulului de elasticitate longitudinal (*a*) şi limitei elastice (*b*).

Materialele cu peste 25—30% $Al_2O_3$ au modul de elasticitate scăzut, datorită consolidării lor insuficiente; creşterea puternică a modulului de elasticitate cu conţinutul de oxid, prevăzută teoretic [11], poate fi obţinută probabil numai prin oxidarea artificială a pulberilor de mare fineţe.

## 5. CONCLUZII

*a*) Materialele Al-$Al_2O_3$ elaborate din pulberi granulare 50$\mu$ oxidate artificial prin metoda [9] sînt sisteme disperse cu dispoziție reticulară a fazei ceramice, sub formă de filme pe limitele grăunților metalici.

*b*) Conținutul de 25—35% $Al_2O_3$ este un conținut „critic", corespunzător unei grosimi „critice" a filmelor de oxid de 3—6$\mu$, care introduce modificări calitative în structura materialelor și ca urmare în modul de variație a proprietăților acestora.

*c*) Realizarea la aceste materiale a condiției structurale de bază, aderența fazelor, precum și a uniformității dispersiei acestora, permite obținerea valorilor maxime ale proprietăților la treapta de granulație a pulberii inițiale.

*d*) Conținutul de oxid acționează prin intermediul următorilor factori structurali corelați : granulație — grosimea separărilor de oxid — modul de dispersie a acestora. Proprietățile mecanice la temperatura ambiantă sînt determinate în special de granulație, ca factor principal, iar la temperaturi ridicate rolul preponderent îl au filmele ceramice ; modul de dispersie a acestora condiționează în special stabilitatea structurală. Variația proprietăților fizice este determinată în special de grosimea separărilor de oxid.

*e*) Eficacitatea metodelor de oxidare artificială este condiționată de granulația pulberii inițiale, ca urmare a creșterii grosimii filmelor de oxid cu granulația, la același conținut al acestuia. Prin oxidare artificială nu se poate egala ansamblul proprietăților materialelor elaborate din pulberi măcinate avansat, datorită intervalului diferit de variație a granulației la cele două metode de oxidare, precum și datorită influenței mai puternice a creșterii grosimii filmelor de oxid asupra plasticității decît asupra rezistenței.

*f*) Calea rațională de dezvoltare a materialelor Al-$Al_2O_3$ din pulberi atomizate constă în oxidarea artificială a pulberilor granulare fine și foarte fine pînă la conținuturi de 25—30% $Al_2O_3$.

*Primită la redacție la data de 13 martie 1963*

## НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ, КАСАЮЩИЕСЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ Al-$Al_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИСКУССТВЕННО ОКИСЛЕННЫХ РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ

### РЕЗЮМЕ

Материалы Al-$Al_2O_3$, изготовленные из зернистых порошков 50 $\mu$, искусственно окисленных методом из [9], являются дисперсными системами с сетчатым размещением керамической фазы в виде пленок на границах металлических зерен.

Содержание 25—35% $Al_2O_3$ является „критическим"; оно соответствует „критической" толщине окисных пленок в 3—6 μ, вносящей качественные изменения в структуру материалов, а следовательно, и в характер изменения их свойств.

Осуществление в этих материалах основного структурного условия — сцепления фаз, а также и равномерности их дисперсности, позволяет получить максимальные значения свойств в стадии грануляции исходного порошка.

Содержание окиси действует при посредстве следующих взаимосвязанных структурных факторов: грануляция — толщина образующихся окисных пленок — характер дисперсности этих последних. Механические свойства при комнатной температуре определяются грануляцией, являющейся основным фактором, при высокой же температуре преобладающую роль играют керамические пленки; характер дисперсности последних обусловливает, в частности, структурную устойчивость. Изменение физических свойств определяется в основном толщиной образующихся окисных пленок.

Эффективность методов искусственного окисления обусловливается зернистостью исходного порошка, в результате увеличения толщины окисных пленок с зернистостью, при том же содержании окиси. Искусственным окислением нельзя добиться той же совокупности свойств материалов, изготовленных из порошков тонкого помола, из-за неодинакового диапазона изменения зернистости при обоих методах окисления, а также вследствие более сильного влияния повышения толщины окисных пленок на пластичность чем на прочность.

Рациональным путем развития материалов из Al-$Al_2O_3$ из распыленных порошков является искусственное окисление тонких и сверхтонких зернистых порошков до содержания $Al_2O_3$ порядка 25—30%.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение содержания окиси со средней толщиной пленок.

Рис. 2. — Изменение среднего статистического диаметра частиц с содержанием окиси.

Рис. 3. — Микроструктуры материалов с содержанием 25% $Al_2O_3$ (*a*) и 50% $Al_2O_3$ (*b*), подвергающихся горячему прессованию. × 500. Травленные.

Рис. 4. — Микроструктуры материалов с содержанием 14% $Al_2O_3$ (*a*) и 21% $Al_2O_3$ (*b*), подвергающихся экструзии. × 500. Травленные.

Рис. 5. — Изменение твердости по Бринелю (*a*), предельной прочности (*b*) и предельного удлинения (*c*) при растяжении в зависимости от обратного значения средней величины металлических зерен.

Рис. 6. — Изменение твердости по Бринелю (*a*), предельной прочности (*b*) и предельного удлинения при растяжении (*c*) в зависимости от средней толщины окисных пленок.

Рис. 7. — Изменение среднего коэффициента линейного расширения при 20—300°C (*1*) и электропроводности при 20°C (*2*) в зависимости от средней толщины окисных пленок.

Рис. 8. — Изменение предельной прочности и предельного удлинения при растяжении при комнатной температуре с толщиной окисной пленки для пластинчатых порошков с исходной средней толщиной чешуек 8 μ (*1*) и 15 μ (*2*) [6] и для искусственно

окисленных зернистых порошков с исходным средним статистическим диаметром 50 μ [8].

Рис. 9. — Изменение предельной прочности и предельного удлинения при растяжении, а также твердости по Бринелю при температуре окружающей среды с содержанием окиси для материалов типа САП (– – –) и для искусственно окисленных материалов из атомизированных порошков с размером зерен 50 μ(—).

Рис. 10. — Изменение предельной прочности и предела текучести при температуре окружающей среды с содержанием окиси для искусственно окисленных порошкообразных материалов: Т — зернистая структура 180 μ; △ —пластинчатая 1—7 μ;+ — пластинчатая 0,8 μ; × — пластинчатая 0,4; ▽ — пластинчатая 0,4 μ; ○ — пластинчатая 0,17μ; ● — зернистая 5—15μ с механической добавкой 11,6 % $Al_2O_3$; – – – — зернистая 50μ, исходная искусственно окисленная.

Рис. 11. — Изменение предельной прочности с предельным удлинением при температуре окружающей среды для материалов типа САП и искусственно окисленных материалов из зернистого порошка 50 μ (А).

Рис. 12. — Качественная схема влияния содержания окиси и зернистости на предельную прочность и предельное удлинение материалов Al—$Al_2O_3$: *1* — окисление путем тонкого помола; *2*, *3* — искусственное окисление, зернистость *3* крупнее зернистости *2*.

Рис. 13. — Изменение предельной прочности и предельного удлинения при растяжении при 300°С для искусственно окисленных материалов, приготовленных из порошков 50μ (– – –) и для материалов типа САП (—).

Рис. 14. — Изменение соотношения между предельной прочностью (*a*) и предельным удлинением (*b*) при комнатной температуре и при 300°С (*1*) и 450°С (*2*) с содержанием окиси.

Рис. 15. — Изменение перепада твердости после сточасового нагрева при 500°С с толщиной окисной пленки.

Рис. 16. — Теоретическое (*1*) и экспериментальное (*2*) изменения продольного модуля упругости (*a*) и предела упругости (*b*).

## QUELQUES ASPECTS THÉORIQUES DE L'ÉLABORATION ET DES PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX Al-$Al_2O_3$ OBTENUS À PARTIR DE POUDRES ATOMISÉES OXYDÉES ARTIFICIELLEMENT


### RÉSUMÉ

Les matériaux Al-$Al_2O_3$ élaborés à partir de poudres granulaires de 50 μ oxydées artificiellement sont des systèmes dispersés ayant une disposition réticulaire de la phase céramique, sous forme de films situés aux limites des grains métalliques.

La teneur de 25—35 % d'$Al_2O_3$ est une teneur « critique » correspondant à une épaisseur « critique » des films d'oxyde de 3—6μ , qui introduit des modifications qualitatives dans la structure des matériaux et par suite dans le mode de variation de leurs propriétés.

La réalisation pour ces matériaux de la condition structurale fondamentale, l'adhérence des phases ainsi que l'uniformité de leur dispersion permettent d'obtenir les valeurs maxima des propriétés pour l'échelon de granulation de la poudre initiale.

Le contenu d'oxyde agit par l'intermédiaire des facteurs structuraux corrélés suivants : granulation — épaisseur des séparations d'oxyde — mode de dispersion de celles-ci. A la température ambiante, les propriétés mécaniques sont plus particulièrement déterminées par la granulation, comme facteur principal ; mais aux températures plus élevées, le rôle prépondérant est joué par les films céramiques, dont le mode de dispersion régit plus spécialement la stabilité structurale. La variation des propriétés physiques est plus particulièrement déterminée par l'épaisseur des séparations d'oxyde.

L'efficacité des méthodes d'oxydation artificielle est conditionnée par la granulation de la poudre initiale, par suite de l'augmentation de la grosseur des films d'oxydes avec la granulation, pour le même contenu de ceux-ci. L'oxydation artificielle ne permet pas d'égaler l'ensemble des propriétés des matériaux élaborés à partir de poudres d'un broyage avancé, par suite de l'intervalle différent de variation de la granulation pour les deux méthodes d'oxydation, ainsi qu'à cause de l'influence plus forte de l'augmentation de la grosseur des films d'oxyde sur la plasticité que sur la résistance.

La voie rationnelle de développement des matériaux Al-$Al_2O_3$ à partir de poudres atomisées consiste dans l'oxydation artificielle des poudres granulaires fines et très fines jusqu'à des contenus de 25—30% d'$Al_2O_3$.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation du contenu d'oxyde avec l'épaisseur moyenne des films.

Fig. 2. — Variation du diamètre statistique moyen des particules avec le contenu d'oxyde.

Fig. 3. — Microstructures des matériaux à 25% d'$Al_2O_3$ (*a*) et à 50% d'$Al_2O_3$ (*b*) pressés à chaud. × 500, attaqués.

Fig. 4. — Microstructures des matériaux à 14% d'$Al_2O_3$ (*a*) et à 21% d'$Al_2O_3$ (*b*) extrudés. × 500, attaqués.

Fig. 5. — Variation de la dureté Brinell (*a*), de la résistance à la rupture (*b*) et de l'allongement à la rupture (*c*) par traction, en fonction de l'inverse de la grosseur moyenne des grains métalliques.

Fig. 6. — Variation de la dureté Brinell (*a*), de la résistance à la rupture (*b*) et de l'allongement à la rupture (*c*) par traction, en fonction de l'épaisseur moyenne des films d'oxyde.

Fig. 7. — Variation du coefficient moyen de dilatation linéaire de 20—300°C (*1*) et de la conductivité électrique à 20°C (*2*) en fonction de l'épaisseur moyenne des films d'oxyde.

Fig. 8. — Variation de la résistance et de l'allongement à la rupture par traction à la température ambiante avec l'épaisseur du film d'oxyde des poudres lamellaires d'une grosseur moyenne initiale des plaques de 8μ (*1*) et 15 μ (*2*) [6], et de poudres granulaires d'un diamètre statistique moyen initial de 50μ [8] oxydées artificiellement.

Fig. 9. — Variation de la résistance et de l'allongement à la rupture par traction et de la dureté Brinell à la température ambiante avec le contenu d'oxyde des matériaux du type SAP(— — —) et des matériaux en poudres atomisées de 50 μ oxydées artificiellement (——).

Fig. 10. — Variation de la résistance à la rupture et de la limite d'écoulement à la température ambiante avec le contenu d'oxyde des matériaux formés de poudres oxydées artificiellement : T — granulaire 180 μ ; △— lamellaire 1—7 μ ; + — lamellaire 0,8μ ; × — lamellaire 0,4 μ ; ▽ — lamellaire 0,4 μ ; o— lamellaire 0,17 μ ; ●— granulaire 5—15 μ avec adjonction mécanique de 11,6 % d'$Al_2O_3$ ; — — — granulaire 50μ initialement, oxydée artificiellement.

Fig. 11. — Variation de la résistance à la rupture avec allongement jusqu'à rupture à la température ambiante pour des matériaux du type SAP et de matériaux en poudre granulaire de 50 μ oxydés artificiellement (*A*).

Fig. 12. — Schéma qualitatif de l'influence du contenu d'oxyde et de la granulation sur la résistance et l'allongement à la rupture des matériaux Al-$Al_2O_3$ : *1* — oxydation par broyage avancé ; *2*, *3* — oxydation artificielle (la granulation *3* est plus grande que *2*).

Fig. 13. — Variation de la résistance et de l'allongement à la rupture par traction à 300°C pour les matériaux élaborés avec des poudres de 50 μ oxydées artificiellement (— — —) et de matériaux du type SAP (——).

Fig. 14. — Variation du rapport entre les résistances (*a*) et les allongements (*b*) à la rupture à la température ambiante, à 300°C (*1*) et à 450°C (*2*), avec le contenu d'oxyde.

Fig. 15. — Variation de la chute de dureté après 100 heures de chauffage à 500°C, avec l'épaisseur du film d'oxyde.

Fig. 16. — Variations théorique (*1*) et expérimentale (*2*) du module d'élasticité longitudinal (*a*) et de la limite élastique (*b*).

## BIBLIOGRAFIE

1. I. OPRESCU, A. PROTOPOPESCU, St. cerc. metalurg., *4*, 569—586 (1960).
2. R. IRMANN, Metallurgia italiana, *8*, 605—611 (1957).
3. F. V. LENEL, G. S. ANSE, E. C. NELSON, Journal of Metals, *1*, 117—124 (1957).
4. E. GREGORY, N. J. GRANT, Transactions AIME, **200**, 247—252 (1954).
5. F. V. LENEL, A. B. BACKENSTO, M. V. ROSE, Journal of Metals, *1*, 124—130 (1957),
6. J. HÊRENGUEL, J. BOGHEN, Revue de Métallurgie, *4*, 265—277 (1954).
7. — Congrès International de l'aluminium, Paris, 341—346. (1954).
8. I. OPRESCU, St. cerc. metalurg., *1*, 45—64 (1963).
9. — Autoreferatul lucrării de disertație pentru obținerea titlului de candidat în științe tehnice, București, 1962.
10. J. P. LYLE, Metal Progress, *12*, 109—112 (1952).
11. R. DE FLEURY, Revue de l'aluminium, *188*, 183—185 (1952).
12. N. F. MCDONALD, C. E. RANSLEY, *Symposium on powder metallurgy*. London, 242—248 (1954).

# INFLUENŢA AERAŢIEI ASUPRA FLOTAŢIEI MINEREURILOR FOARTE FIN MĂCINATE

DE

I. HUBER PANU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.
C. PANDELESCU şi A. PROTOPOPESCU

Cercetări anterioare [1] au arătat că în cazul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate (sub 30$\mu$) sînt necesare condiţii specifice de lucru, deosebite de cele utilizate în mod obişnuit în flotaţie.

În esenţă aceste condiţii sînt: flotaţie fără spumant, consum de colector mai ridicat decît în cazul flotaţiei obişnuite şi durată de flotaţie mai mare.

De asemenea, s-a pus în evidenţă, la studiul flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate (sub 30 $\mu$), o scădere a flotabilităţii mineralelor o dată cu scăderea dimensiunilor particulelor.

Cercetările lui Kakovski, Grebnev şi Silina [2] au arătat influenţa caracterului fixării colectorului la suprafaţa mineralului, asupra flotaţiei claselor fine în comparaţie cu flotaţia claselor mari.

Alte cercetări anterioare [3] au arătat că debitul de aer are o influenţă apreciabilă asupra flotaţiei şi anume prin mărirea debitului de aer se produce o creştere a vitezei de flotaţie; această creştere are loc însă numai pînă la un debit de aer optim, după a cărui depăşire viteza de flotaţie începe să scadă. În cadrul aceloraşi cercetări s-a stabilit teoretic relaţia

$$\frac{K}{K_0} = \frac{n_Q\, n_T\, n_u}{n_D}\, \beta\, \xi, \qquad (1)$$

care exprimă legătura între principalele mărimi caracteristice ale aeraţiei şi coeficientul vitezei de flotaţie.

Aceste mărimi caracteristice ale aeraţiei sînt

$Q$ — debitul de aer pe unitate de volum de celulă, dm$^3$/dm$^3$, min;
$D$ — diametrul mediu al bulelor de aer, mm;
$T$ — durata medie de trecere prin celulă a bulelor de aer, s;
$u_D$ — viteza medie a bulelor de aer în raport cu lichidul, cm/s.

În relaţia (1) intervin de asemenea mărimile

$x$ — diametrul mediu al particulelor minerale, mm;

$u_x$ — viteza medie a particulelor minerale în raport cu lichidul, cm/s.

Relaţia (1) permite determinarea variaţiei coeficientului vitezei de flotaţie $K$ atunci cînd condiţiile de aeraţie variază, presupunînd că se cunoaşte o valoare a acestuia corespunzătoare unei aeraţii oarecare caracterizată prin mărimile $K_0$, $T_0$, $D_0$, $u_{D_0}$. S-a notat cu $K_0$ această valoare şi cu $K$ valoarea căutată pentru altă aeraţie caracterizată prin mărimile $Q$, $T$, $D$, $u_D$.

În relaţia (1) s-au făcut notaţiile următoare:

$$n_Q = \frac{Q}{Q_0}; \; n_D = \frac{D}{D_0}; \; n_T = \frac{T}{T_0};$$

$$n_u = \frac{u_D}{u_{D_0}}; \; \beta = \left( \frac{\frac{x}{D} + 1}{\frac{x}{D_0} + 1} \right)^2; \; \xi = \sqrt{\frac{\left(\frac{u_x}{u_D}\right)^2 + 1}{\left(\frac{u_x}{u_{D_0}}\right)^2 + 1}}.$$

În prezenta lucrare, pornind de la rezultatele la care s-a ajuns în cadrul cercetărilor anterioare [1], se studiază influenţa pe care o are aeraţia asupra flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate, urmărindu-se astfel ca prin acţiunea unei aeraţii optime să se îmbunătăţească flotaţia acestei categorii de minereuri.

Întrucît în studiul ce urmează se va face aplicarea formulei (1), este util să observăm că această formulă se poate simplifica prin suprimarea factorului $\xi$, deoarece acesta are întotdeauna valori foarte apropiate de 1, după cum va rezulta din cele ce urmează.

În expresia lui $\xi$ apare raportul dintre vitezele medii ale particulelor şi ale bulelor, viteze considerate în raport cu lichidul. Aceste viteze sînt foarte greu de determinat în condiţiile de tulbureală existente în celula de flotaţie. Pentru calculul raportului acestor viteze se pot lua vitezele limite respective în lichid. Avem în vedere că acceleraţiile pe care le pot căpăta din diferite cauze, în anumite momente, atît particulele cît şi bulele, nu dau loc la mişcări variate decît de durate extrem de scurte, viteza limită fiind foarte repede atinsă, datorită acţiunii forţei dinamice a lichidului.

Ţinînd seama că particulele au dimensiuni mai mici de 30 $\mu$ iar bulele diametre medii mai mici de 1,5 mm, pe baza valorilor corespunzătoare ale numărului lui Reynolds, rezultă că vitezele limite respective se pot calcula cu formula lui Stokes. În consecinţă, rezultă pentru raportul care ne interesează expresia

$$\frac{u_x}{u_D} = \frac{a x^2 (\rho_s - 1)}{a D^2 (1 - \rho_a)},$$

în care $a$ este acceleraţia cîmpului de forţe, în genere acceleraţia gravitaţiei, aceeaşi atît pentru particule, cît şi pentru bule, iar $\rho_s$ şi $\rho_a$ densitatea particulei şi respectiv a aerului.

Neglijînd densitatea aerului față de densitatea lichidului, raportul care intervine în formula lui $\xi$ se poate exprima prin

$$\left(\frac{u_x}{u_D}\right)^2 = \frac{x^4}{D^4}(\rho_s - 1)^2.$$

Valoarea maximă a lui $\xi$ corespunde cazului cînd raportul de mai sus are valoarea maximă la numărător și valoarea minimă la numitorul expresiei lui $\xi$. Aceste valori corespund cazului cînd $x = 0{,}003$ cm, $\rho_s = 7{,}5$ g/cm$^3$, $D = 0{,}05$ cm pentru raportul de la numărător și $D_0 = 0{,}2$ cm pentru raportul de la numitor.

Făcînd înlocuirile în formula precedentă găsim

$$\left(\frac{u_x}{u_D}\right)^2 = 0{,}00055, \left(\frac{u_x}{u_{D0}}\right)^2 = 0{,}0000021.$$

Acestor valori le corespunde $\xi = 1{,}00028$, care este valoarea maximă a acestui factor.

Pe baza acestor considerații vom folosi formula simplificată și anume

$$\frac{K}{K_0} = \frac{n_C n_T n_u}{n_D} \cdot \beta. \qquad (2)$$

## 1. CERCETĂRI PRIVIND DETERMINAREA INFLUENȚEI AERAȚIEI ASUPRA FLOTAȚIEI MINEREURILOR FOARTE FIN MĂCINATE

a. *Experiențe de flotație.* Prima serie de experiențe a fost executată cu amestec sintetic de galenă și cuarț în stare polidispersă, aflat în întregime sub 30 $\mu$ iar circa 50% mai mic decît 10$\mu$. Amestecul a conținut 15,4% Pb. S-a utilizat o celulă de flotație de laborator cu capacitatea de 1 100 cm$^3$, cu agitație mecanică, de tip Wedag-Universal, astfel construită încît să permită variația numărului de rotații ale rotorului și alimentarea cu aer pe la partea inferioară. Alimentarea cu aer s-a făcut de o instalație cuprinzînd un compresor cu rezervor de aer, reductor și regulator de presiune, manometru cu apă pentru măsurarea presiunii aerului la intrarea în celulă și rotametru pentru determinarea debitului de aer.

S-a lucrat în condițiile unor turații ale rotorului de 1 600, 1 900 și 2 150 rot/min. Regimul de lucru al experiențelor de flotație executate (reactivi, condiționare etc.) a fost cel stabilit în cadrul cercetărilor anterioare [1] și anume : — reactiv colector : xantat etilic de sodiu, 1 564 g/t, condiționat 10 minute în tulbureala îngroșată ; pH : 6,5.

În fiecare din condițiile celor trei turații ale rotorului s-au efectuat mai multe experiențe de flotație, la care debitul de aer a fost de 1,38 dm$^3$/dm$^3$, min.

La fiecare experiență s-a colectat concentratul corespunzător unui timp de flotație de 3 minute. Concentratele obținute în aceleași condiții au fost amestecate și apoi analizate din punct de vedere granulometric și al conținutului de metal.

Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1; ele au permis calculul coeficienţilor vitezei de flotaţie $K_x$, corespunzători diferitelor clase granulometrice, folosind formula

$$K_x = \frac{\ln 100 - \ln(100 - m)}{t}, \tag{3}$$

în care $m_x$ este extracţia de metal (în procente) corespunzătoare clasei granulometrice avînd diametrul mediu $x$, realizată în timpul de flotaţie $t$.

*Tabela 1*

| Debit de aer dm³/dm³, min | Viteza rotorului rot/min | Greutatea concentratului % | Analiza granulometrică şi chimică a concentratului | | | | | Întregul concentrat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 30—20 μ | 20—13 μ | 13—10 μ | <10 μ | |
| 1,38 | 1 600 | 13,60 | % | 26,60 | 22,75 | 14,95 | 35,70 | 100,00 |
| | | | %Pb | 62,01 | 63,40 | 48,30 | 50,45 | 56,13 |
| | 1 900 | 16,86 | % | 25,10 | 19,85 | 13,90 | 41,15 | 100,00 |
| | | | %Pb | 61,12 | 54,25 | 48,00 | 33,40 | 46,59 |
| | 2 150 | 16,65 | % | 25,65 | 23,70 | 15,80 | 34,85 | 100,00 |
| | | | %Pb | 61,0 | 47,80 | 46,30 | 35,00 | 47,96 |

Formula precedentă rezultă din expresia extracţiei de metal util în funcţie de timp valabilă pentru material monodispers [4]

$$m_x = 100\,\psi_x(1 - e^{-K_x t}), \tag{4}$$

în care pentru condiţiile materialului dezasociat folosit în experienţele executate, $\psi_x = 1$.

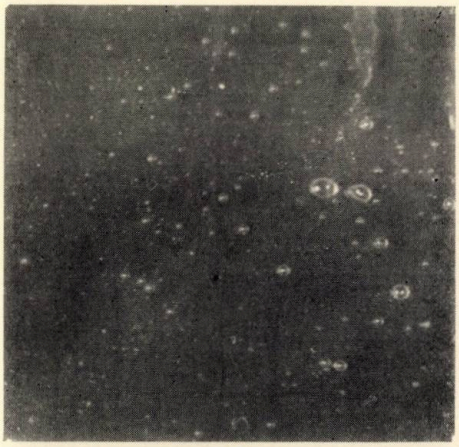
În tabela 2 sînt trecute valorile coeficienţilor $K_x$.

*Tabela 2*

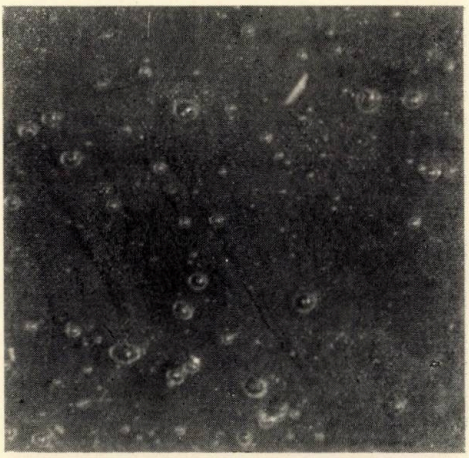
| Debit de aer dm³/dm³, min | Viteza rotorului rot/min | $10^3 K_x$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 30—20 μ | 20—13 μ | 13—10 μ | <10 μ |
| 1,38 | 1 600 | 6,20 | 5,69 | 4,31 | 2,50 |
| | 1 900 | 7,56 | 6,37 | 4,71 | 2,32 |
| | 2 150 | 6,62 | 5,88 | 4,15 | 2,26 |

Fig. 1. — Fotografii de bule de aer la aceeaşi turaţie a rotorului şi diferite condiţii de debit. Mărire 1,5 : 1

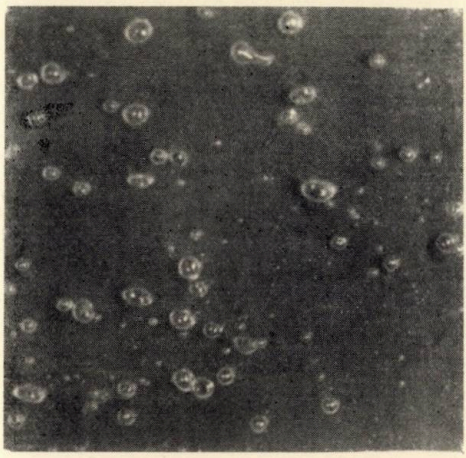
*a*) Debit : 0,56 dm³/dm³. min ; turaţia rotorului : 1 900 rot/min
*b*) „ : 0,86 „ „ ; „ : „
*c*) „ : 1,38 „ „ ; „ : „
*d*) „ : 2,5 „ „ ; „ : „
*e*) „ : 3,5 „ „ ; „ : „
*f*) „ : 5,0 „ „ ; „ : „



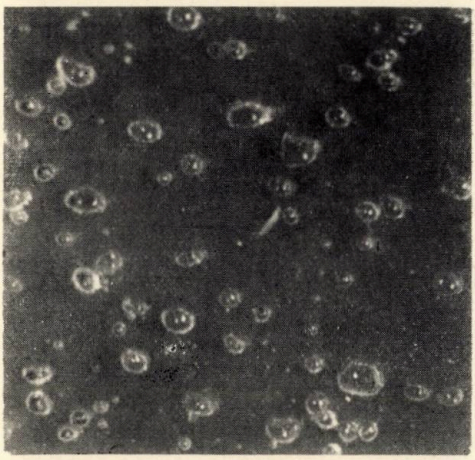
a)



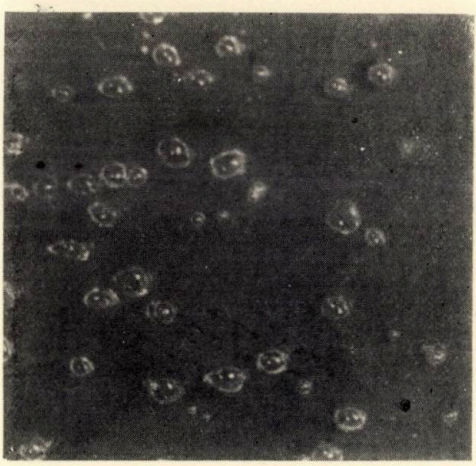
b)



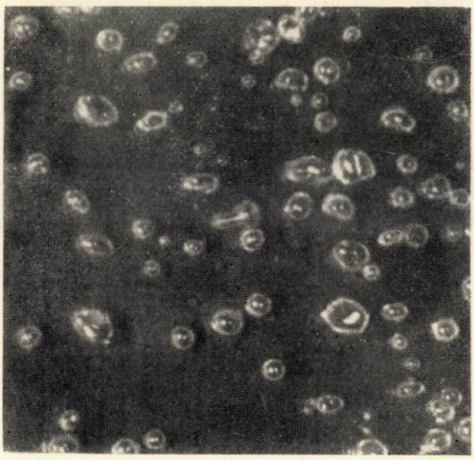
c)



d)



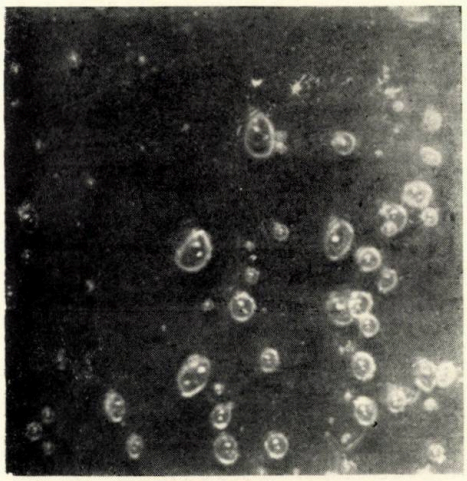
e)



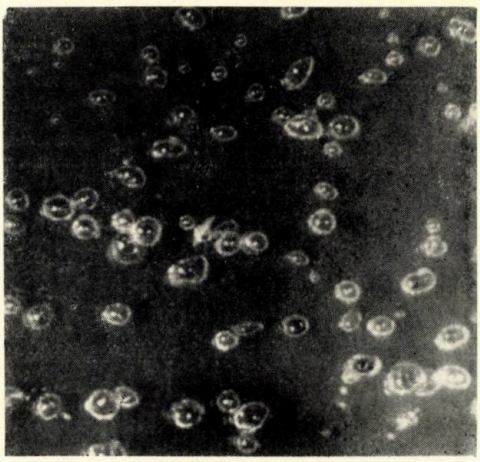
f)

Fig. 1

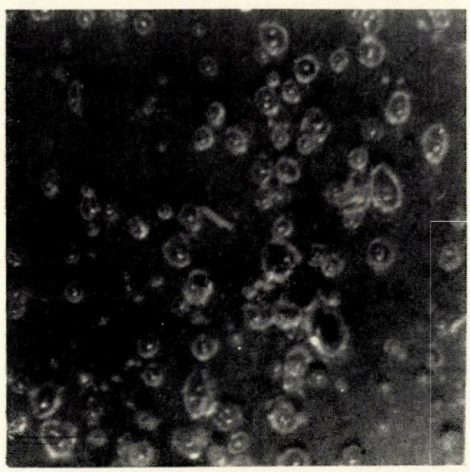
c. 2331 d. p. 300



*a)*



*b)*



*c)*

Fig. 2. — Fotografii de bule de aer la același debit și diferite condiții de turație a rotorului. Mărire 1,5 : 1.

*a)* Turația rotorului : 1 600 rot/min ; debit 3,5 $dm^3/dm^3$, min
*b)* „ „ : 1 900 „ ; „ 3,5 „ „
*c)* „ „ : 2 150 „ ; „ 3,5 „ „

b. *Determinarea mărimilor caracteristice ale aerației.* Determinarea mărimii bulelor de aer din celula de flotație s-a făcut prin fotografieri directe ale bulelor aflate într-un anumit spațiu din celula umplută cu apă. În acest sens, printr-un perete mobil, s-a limitat un spațiu de fotografiere cu dimensiuni — în planul orizontal — de circa 10 × 90 mm, cîmpul de fotografiere fiind de circa 90 × 90 mm.

Determinările s-au făcut în cele trei condiții de turații ale rotorului menționate mai înainte, la fiecare variindu-se debitul de aer $Q$ între 0,56 și 5,00 $dm^3/dm^3$, min.

În figurile 1 și 2 sînt prezentate mai multe fotografii obținute în diferite condiții de aerație.

Determinarea mărimii și a distribuției după mărime a bulelor s-a făcut prin măsurarea dimensiunilor imaginilor acestora de pe reproducerile fotografice mărite. Pentru aceleași condiții de aerație s-a dispus de mai multe fotografii, astfel încît pentru fiecare caz în parte s-au făcut măsurători pe cîteva sute de bule.

Graficele din figurile 3, 4 și 5 ilustrează distribuția bulelor după mărime, în diferite condiții de aerație.

Pe baza distribuțiilor după mărime, s-au calculat diametrele medii echivalente $D$ ale bulelor, cu formula

$$D = \sqrt{\frac{\sum p_i d_i^2}{\sum p_i}}, \tag{5}$$

în care :

$d_i$ — este diametrul mediu al unei clase de bule, mm :

$p_i$ — proporția de bule cu diametrul mediu $d_i$.

În tabela 3 sînt date diametrele medii echivalente ale bulelor, obținute prin calcul.

În vederea determinării duratei medii de trecere $T$ a aerului prin celula de flotație, s-au determinat conținuturile de aer $V_a$ ale tulburelii, exprimate în $cm^3$ aer la 1 $dm^3$ de tulbureală aerată, corespunzătoare diferitelor condiții de aerație, măsurînd variația volumului tulburelii în timpul introducerii aerului în celulă, sau la oprirea aerului.

Duratele medii de trecere $T$ ale aerului prin celula de flotație, exprimate în secunde, s-au determinat, pentru diferitele condiții de aerație cu relația

$$T = \frac{V_a}{Q}. \tag{6}$$

Viteza medie $u_D$ a bulelor de aer în raport cu lichidul s-a calculat cu ajutorul relației

$$u_D = \frac{\sum u_i\, p_i\, d_i^3}{\sum p_i\, d_i^3}, \tag{7}$$

în care :

$u_i$ — este viteza bulelor cu diametrul $d_i$, cm/s ;

$d_i$ — diametrul mediu al unei clase de bule, cm ;

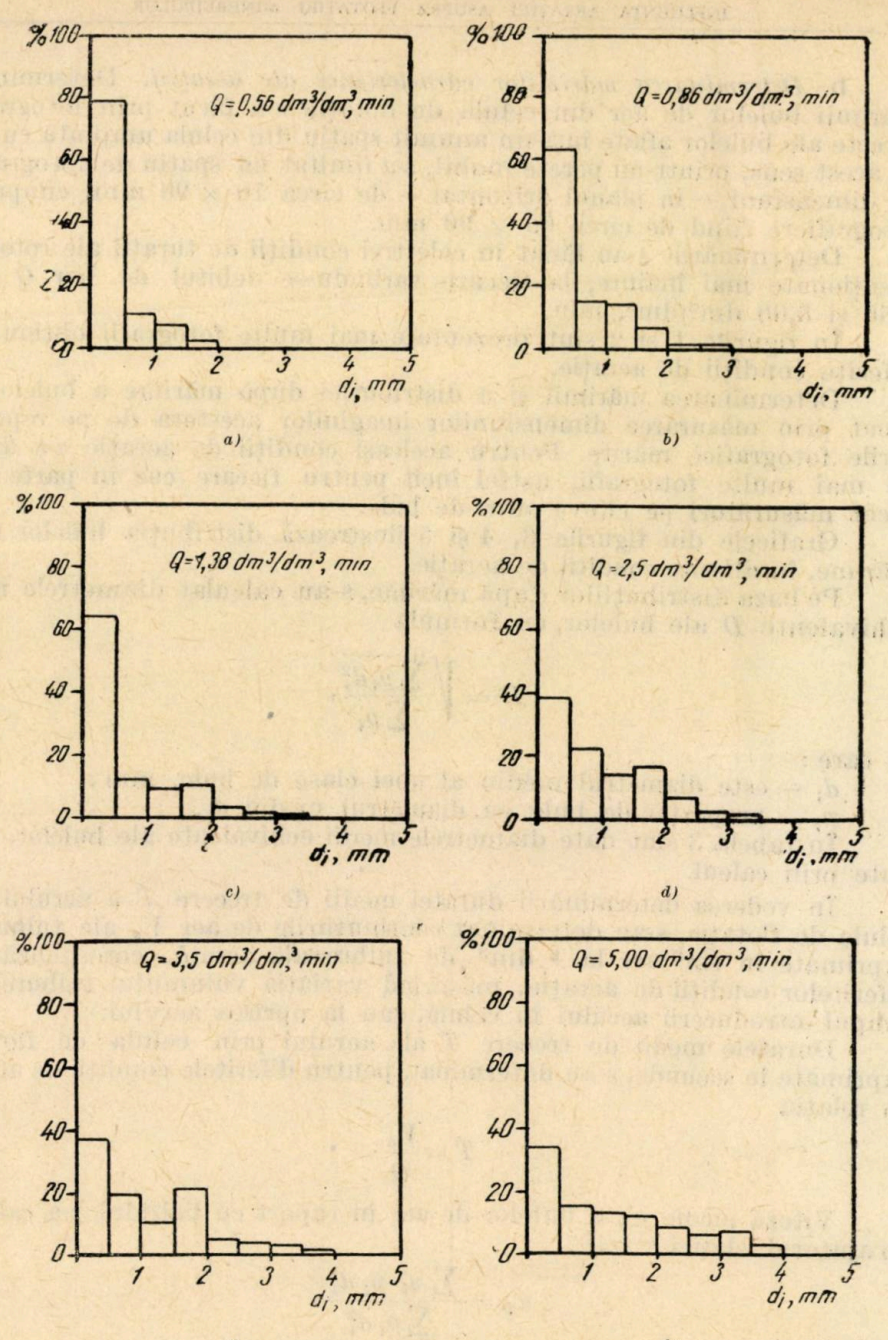



Fig. 3. — Distribuția după mărime a bulelor de aer la turația rotorului de 1 600 rot/min și diferite debite.

a) Debit : 0,56 dm³/dm³,min b) Debit : 0,86 dm³/dm³, min c) Debit : 1,38dm³/dm³, min d) Debit : 2,5dm³/dm³, min e) Debit : 3,5 dm³/dm³, min f) Debit : 5,0 dm³/dm³, min.

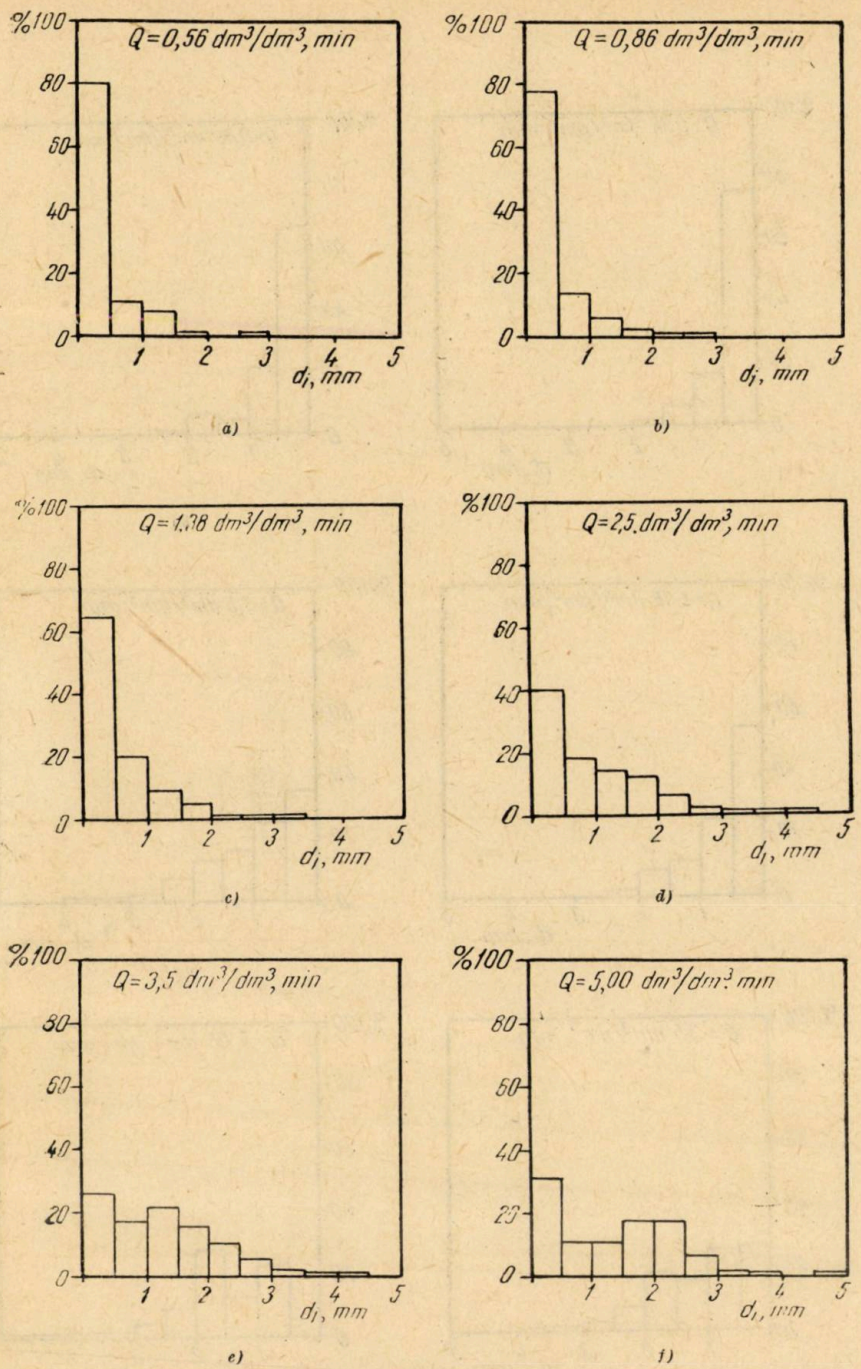



**Fig. 4. — Distribuția după mărime a bulelor de aer la turația rotorului de 1 900 rot/min și diferite debite.**

*a)* Debit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min *b)* Debit : 0,86 $dm^3/dm^3$, min *c)* Debit : 1,38 $dm^3/dm^3$, min *d)* Debit : 2,5 $dm^3/dm^2$, min *e)* Debit : 3,5 $dm^3/dm^3$, min *f)* Debit : 5,0 $dm^3/dm^3$, min.

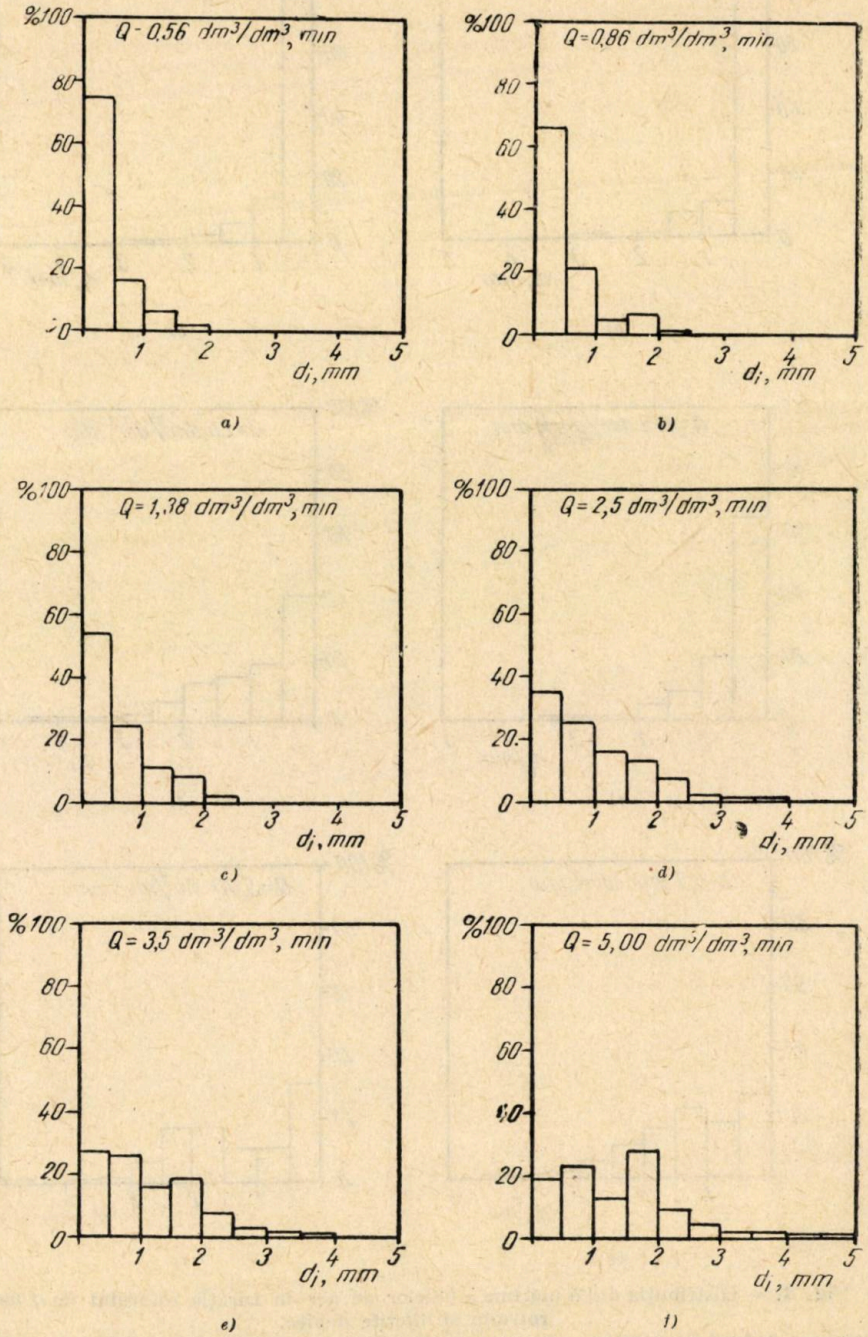



Fig. 5. — Distribuția după mărime a bulelor de aer la turația rotorului de 2 150 rot/min și diferite debite.

*a*) Debit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min *b*) Debit : 0,86 $dm^3/dm^3$, min *c*) Debit : 1,38 $dm^3/dm^3$, min *d*) Debit : 2,5 $dm^3/dm^3$, min *e*) Debit : 3,5 $dm^3/dm^3$, min *f*) Debit : 5,0 $dm^3/dm^3$, min.

$p_i$ — proporția de bule cu diametrul $d_i$.

Pentru vitezele $u_i$ ale claselor de mărimi de bule cu diametrele medii $d_i$, s-au luat valorile determinate experimental de Fuerstenau și Wayman [5].

Conținuturile de aer $V_a$ ale tulburelii, duratele medii de trecere $T$ ale aerului prin celula de flotație și vitezele medii $u_D$ ale bulelor de aer în raport cu lichidul, pentru diferitele condiții de aerație, sînt date în tabela 3.

*Tabela 3*

| Viteza rotorului rot/min | Debit $Q$ dm³/dm³, min | Diametru echivalent $D$ mm | Conț. de aer în tulbureală $V_a$ cm³/dm³ | Durata medie de trecere $T$,s | Viteza medie a bulelor $u_D$, cm/s |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 600 | 0,56 | 0,542 | 20,0 | 2,14 | 25,04 |
| | 0,86 | 0,758 | 27,5 | 1,91 | 26,14 |
| | 1,38 | 0,922 | 38,8 | 1,68 | 27,82 |
| | 2,50 | 1,200 | 61,0 | 1,46 | 27,78 |
| | 3,50 | 1,530 | 77,15 | 1,31 | 27,29 |
| | 5,00 | 1,920 | 96,5 | 1,15 | 26,90 |
| 1 900 | 0,56 | 0,507 | 20,4 | 2,17 | 23,83 |
| | 0,86 | 0,540 | 27,0 | 1,87 | 25,18 |
| | 1,38 | 0,820 | 42,3 | 1,83 | 25,80 |
| | 2,50 | 1,280 | 68,5 | 1,64 | 27,48 |
| | 3,50 | 1,330 | 70,5 | 1,20 | 27,39 |
| | 5,00 | 1,630 | 80,0 | 0,96 | 27,42 |
| 2 150 | 0,56 | 0,560 | 30,1 | 3,23 | 24,11 |
| | 0,86 | 0,680 | 42,2 | 2,94 | 24,36 |
| | 1,38 | 0,840 | 51,8 | 2,24 | 27,20 |
| | 2,50 | 1,230 | 82,9 | 1,98 | 27,49 |
| | 3,50 | 1,340 | 85,0 | 1,45 | 27,70 |
| | 5,00 | 1,540 | 88,5 | 1,06 | 27,70 |

c. *Calculul și interpretarea rezultatelor.* Pentru a vedea cum variază viteza de flotație cînd variază principalii parametri caracteristici ai aerației, s-au calculat cu ajutorul relației (2) valorile raportului $K/K_0$ pentru diferite condiții de aerație, determinate de cele trei condiții de turație ale rotorului (1 600, 1 900 și 2 150 rot/min), debitul de aer variind în fiecare caz, între 0,56 și 5 dm³/dm³ și min. S-au luat pentru raportare date corespunzătoare debitului de 1,38 dm³/dm³ și min.

Pentru calcule s-au folosit datele privind diametrele medii ale bulelor, duratele de trecere ale aerului prin celula de flotație, vitezele medii ale bulelor de aer în raport cu lichidul și valorile coeficienților vitezelor de flotație, determinate mai înainte și prezentate în tabelele 2 și 3.

În tabelele 4, 5 și 6 sînt date valorile calculate pentru rapoartele $K/K_0$ pe baza principalelor mărimi caracteristice ale aerației, în condițiile precizate mai înainte.

Menţionăm că rapoartele $K/K_0$ astfel determinate au valori apropiate de cele determinate pe bază de experienţe de flotaţie, efectuate cu acelaşi material şi în aceleaşi condiţii de aeraţie şi care stau la baza unor cercetări ce vor fi prezentate în cadrul unei alte lucrări.

*Tabela 4*

**Turaţia rotorului: 1600 rot/min**

| $Q$ dm³/dm³, min | | 0,56 | 0,86 | 1,38 | 2,50 | 3,50 | 5,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_Q = \frac{Q}{Q_0}$ | | 0,405 | 0,623 | 1 | 1,81 | 2,53 | 3,62 |
| $n_D = \frac{D}{D_0}$ | | 0,588 | 0,822 | 1 | 1,301 | 1,65 | 2,08 |
| $n_T = \frac{T}{T_0}$ | | 1,273 | 1,136 | 1 | 0,870 | 0,779 | 0,684 |
| $n_u = \frac{u_D}{u_{D_0}}$ | | 0,90 | 0,939 | 1 | 0,998 | 0,980 | 0,966 |
| cl. 30—20 μ $x = 0{,}025$ mm | β | 1,036 | 1,01 | 1 | 0,987 | 0,978 | 0,972 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,815 | 0,815 | 1 | 1,184 | 1,143 | 1,116 |
| cl. 20—13 μ $x = 0{,}0165$ | β | 1,024 | 1,006 | 1 | 0,99 | 0,986 | 0,98 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,806 | 0,812 | 1 | 1,188 | 1,152 | 1,125 |
| cl. 13—10 μ $x = 0{,}0115$ mm | β | 1,016 | 1,004 | 1 | 0,994 | 0,99 | 0,986 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,799 | 0,810 | 1 | 1,193 | 1,157 | 1,132 |
| cl. < 10 μ $x = 0{,}005$ mm | β | 1,006 | 1,002 | 1 | 0,996 | 0,9956 | 0,9944 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,792 | 0,808 | 1 | 1,195 | 1,1638 | 1,1415 |

*Mărimi de referinţă*:

$Q_0 = 1{,}38$ dm³/dm³, min; $D_0 = 0{,}922$ mm
$T_0 = 1{,}68$ s; $u_{D_0} = 27{,}82$ cm/s

Pe baza valorilor rapoartelor $K/K_0$ s-au calculat coeficienţii vitezei de flotaţie $K_x$ corespunzători diferitelor clase granulometrice, în condiţii de aeraţie diferite.

De asemenea, în scopul de a avea şi pentru materialul în stare polidispersă un criteriu de apreciere analog cu cel determinat pentru clasele

granulometrice care îl compun, s-a determinat coeficientul $K$ corespunzător întregului material, cu formula stabilită anterior [1]

$$K = \frac{1}{100\ a} \sum_{1}^{n} a_x\ p_x\ K_x, \tag{8}$$

în care

$a$ este procentul de metal util al minereului;

$a_x$ — procentul de metal util al fiecăreia dintre cele $n$ clase granulometrice ale minereului;

$p_x$ — raportul, în procente, dintre greutatea clasei granulometrice și greutatea întregului minereu.

*Tabela 5*

**Turația rotorului: 1 900 rot/min**

| $Q$, dm³/dm³, min | | 0,56 | 0,86 | 1,38 | 2,50 | 3,50 | 5,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_Q = \frac{Q}{Q_0}$ | | 0,405 | 0,623 | 1 | 1,81 | 2,53 | 3,62 |
| $n_D = \frac{D}{D_0}$ | | 0,61 | 0,65 | 1 | 1,56 | 1,62 | 1,98 |
| $n_T = \frac{T}{T_0}$ | | 1,18 | 1,02 | 1 | 0,89 | 0,65 | 0,52 |
| $n_u = \frac{u_D}{u_{D0}}$ | | 0,92 | 0,97 | 1 | 1,07 | 1,06 | 1,06 |
| cl. 30 — 20 μ<br>$x$ = 0,025 mm | β | 1,034 | 1,028 | 1 | 0,978 | 0,976 | 0,968 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,740 | 0,964 | 1 | 1,076 | 1,034 | 0,973 |
| cl. 20—13 μ<br>$x$ = 0,0165 mm | β | 1,024 | 1,020 | 1 | 0,984 | 0,984 | 0,980 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,733 | 0,956 | 1 | 1,082 | 1,043 | 0,985 |
| cl. 13—10 μ<br>$x$ = 0,0115 mm | β | 1,016 | 1,014 | 1 | 0,988 | 0,988 | 0,986 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,727 | 0,951 | 1 | 1,087 | 1,047 | 0,991 |
| cl. < 10 μ<br>$x$ = 0,005 mm | β | 1,006 | 1,006 | 1 | 0,994 | 0,994 | 0,994 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,720 | 0,943 | 1 | 1,093 | 1,053 | 0,999 |

*Mărimi de referință*:

$Q_0$ = 1,38 dm³/dm³, min; $D_0$ = 0,82 mm
$T_0$ = 1,83 s; $u_{D_0}$ = 25,80 cm/s

Aşa cum s-a arătat conţinutul $a$ de metal util al materialului cu care s-a lucrat este de 15,4%Pb, conţinuturile $a_x$ şi procentele $p_x$ fiind :

| clasa μ | $a_x$ % | $p_x$ % |
|---|---|---|
| 30—20 | 23,85 | 14,81 |
| 20—13 | 15,05 | 18,82 |
| 13—10 | 14,91 | 15,16 |
| <10 | 13,26 | 51,21 |

*Tabela 6*

**Turaţia rotorului : 2 150 rot/min**

| $Q$, dm³/dm³, min | | 0,56 | 0,86 | 1,38 | 2,50 | 3,50 | 5,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n_Q = \frac{Q}{Q_0}$ | | 0,405 | 0,623 | 1 | 1,81 | 2,53 | 3,62 |
| $n_D = \frac{D}{D_0}$ | | 0,66 | 0,80 | 1 | 1,46 | 1,59 | 1,83 |
| $n_T = \frac{T}{T_0}$ | | 1,44 | 1,31 | 1 | 0,885 | 0,64 | 0,473 |
| $n_u = \frac{u_D}{u_{D0}}$ | | 0,88 | 0,89 | 1 | 1,00 | 1,01 | 1,01 |
| cl. 30—20 μ $x = 0{,}025$ mm | β | 1,02 | 1,012 | 1 | 0,982 | 0,98 | 0,98 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,793 | 0,918 | 1 | 1,07 | 1,00 | 0,926 |
| cl. 20—13 μ $x = 0{,}0165$ mm | β | 1,018 | 1,008 | 1 | 0,988 | 0,984 | 0,982 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,791 | 0,915 | 1 | 1,076 | 1,01 | 0,927 |
| cl. 13—10 μ $x = 0{,}0115$ mm | β | 1,012 | 1,006 | 1 | 0,992 | 0,990 | 0,986 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,786 | 0,913 | 1 | 1,08 | 1,01 | 0,931 |
| cl. < 10 μ $x = 0{,}005$ mm | β | 1,004 | 1,002 | 1 | 0,9960 | 0,995 | 0,9946 |
| | $\frac{K}{K_0}$ | 0,78 | 0,909 | 1 | 1,085 | 1,02 | 0,939 |

*Mărimi de referinţă* :
$Q_0 = 1{,}38$ dm³/dm³, min ; $D_0 = 0{,}84$ mm
$T_0 = 2{,}24$ s ; $u_{D_0} = 27{,}20$ cm/s.

În tabela 7 sînt prezentate valorile coeficienţilor vitezei de flotaţie pentru fiecare clasă granulometrică, ca şi pentru întregul material, obţinute

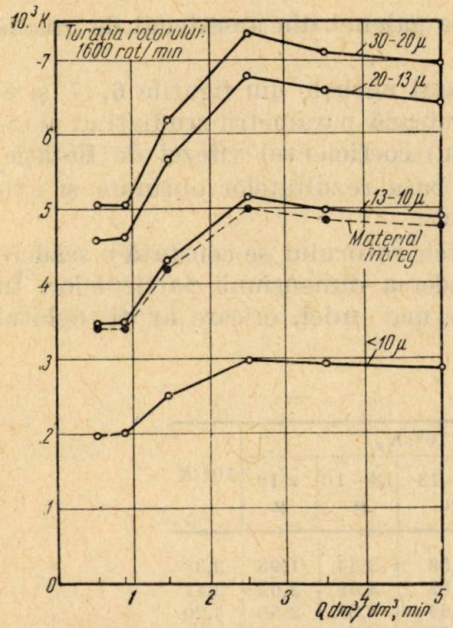



Fig. 6. — Variația coeficientului vitezei de flotație a diferitelor clase granulometrice precum și a materialului întreg, în funcție de debitul de aer, în condițiile turației rotorului de 1 600 rot/min.

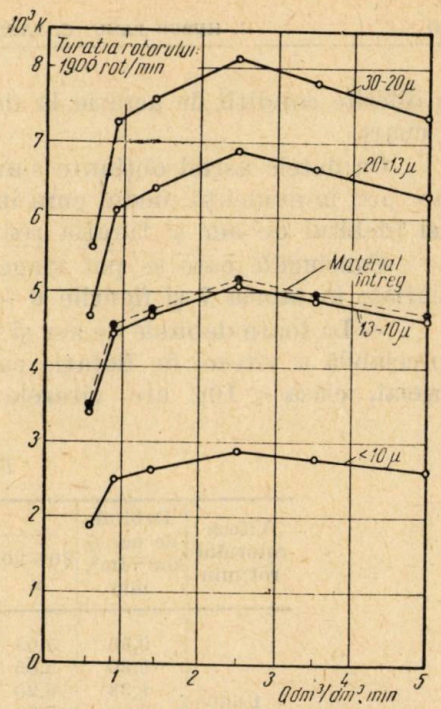



Fig. 7. — Variația coeficientului vitezei de flotație a diferitelor clase granulometrice, precum și a materialului întreg, în funcție de debitul de aer, în condițiile turației rotorului de 1 900 rot/min.

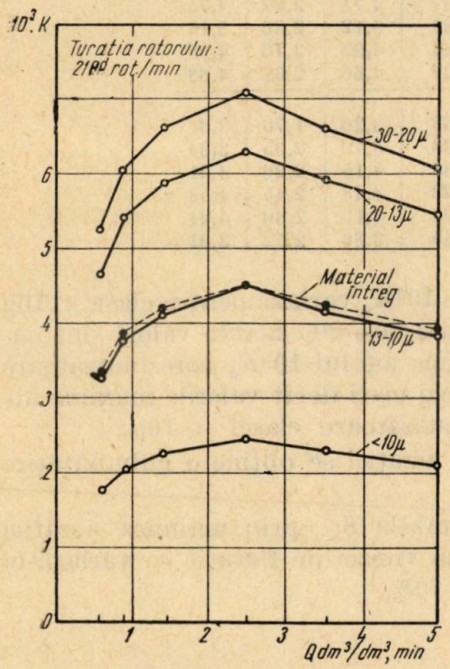



Fig. 8. — Variația coeficientului vitezei de flotație a diferitelor clase granulometrice precum și a materialului întreg, în funcție de debitul de aer, în condițiile turației rotorului de 2 150 rot/min.

în diferite condiţii de aeraţie la flotaţia galenei din amestecul de galenă şi cuarţ.

Cu datele astfel obţinute s-au trasat curbele din figurile 6, 7 şi 8, care pun în evidenţă modul cum influenţează parametrii studiaţi ai aeraţiei (debitul de aer şi turaţia rotorului) coeficientul vitezei de flotaţie.

Concluziile care se pot trage pe baza rezultatelor obţinute şi evidenţiate în tabela 7 şi figurile 6—8 sînt :

— La toate debitele de aer şi vitezele rotorului se constată o scădere apreciabilă a vitezei de flotaţie cu scăderea dimensiunii particulelor. În special, clasa $< 10\mu$ are vitezele cele mai mici, oricare ar fi debitul

*Tabela 7*

| Viteza rotorului rot/min | Debitul de aer $Q$ dm³/dm³, min | $10^3 . K_x$ | | | | $10^3 K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 30—20 μ | 20—13 μ | 13—10 μ | <10 μ | |
| 1 600 | 0,56 | 5,05 | 4,58 | 3,44 | 1,98 | 3,38 |
| | 0,86 | 5,05 | 4,62 | 3,49 | 2,02 | 3,41 |
| | 1,38 | 6,20 | 5,69 | 4,31 | 2,50 | 4,20 |
| | 2,50 | 7,34 | 6,76 | 5,14 | 2,98 | 5,00 |
| | 3,50 | 7,08 | 6,55 | 4,98 | 2,91 | 4,84 |
| | 5,00 | 6,92 | 6,40 | 4,88 | 2,85 | 4,74 |
| 1 900 | 0,56 | 5,59 | 4,67 | 3,42 | 1,88 | 3,47 |
| | 0,86 | 7,28 | 6,09 | 4,48 | 2,47 | 4,54 |
| | 1,38 | 7,56 | 6,37 | 4,71 | 2,62 | 4,75 |
| | 2,50 | 8,13 | 6,89 | 5,12 | 2,86 | 5,15 |
| | 3,50 | 7,81 | 6,64 | 4,93 | 2,76 | 4,95 |
| | 5,00 | 7,36 | 6,27 | 4,66 | 2,61 | 4,68 |
| 2 150 | 0,56 | 5,25 | 4,65 | 3,26 | 1,76 | 3,31 |
| | 0,86 | 6,07 | 5,38 | 3,79 | 2,05 | 3,84 |
| | 1,38 | 6,62 | 5,88 | 4,15 | 2,26 | 4,21 |
| | 2,50 | 7,08 | 6,32 | 4,48 | 2,45 | 4,53 |
| | 3,50 | 6,62 | 5,94 | 4,19 | 2,30 | 4,24 |
| | 5,00 | 6,13 | 5,45 | 3,86 | 2,12 | 3,91 |

de aer şi viteza rotorului. Astfel, valorile $10^3 K_x$ variază pentru clasa $< 10\mu$ între 1,76 şi 2,98, în timp ce pentru clasa $30—20\mu$ aceste valori sînt cuprinse între 5,05 şi 8,13 ; valorile minime ale lui $10^3 K_x$ corespunzătoare claselor intermediare sînt întotdeauna mai mari decît valorile maxime ale coeficientului vitezei de flotaţie corespunzătoare clasei $< 10\mu$.

— Acţionînd asupra parametrilor aeraţiei se obţine o îmbunătăţire simţitoare a vitezei de flotaţie.

Astfel, după cum se vede din tabela 8, prin acţiunea aeraţiei se poate obţine o creştere a coeficientului vitezei de flotaţie ce variază la diferite clase granulometrice între 50—70%.

Cu toate acestea prin acțiunea aerației nu se poate realiza o flotație a claselor fine la nivelul aceleia a claselor mai mari.

— Pentru fiecare clasă granulometrică se obține o viteză de flotație maximă, determinată de anumite condiții de aerație.

*Tabela 8*

| Fracțiunea granulometrică $\mu$ | | $10^3 K_x$ | Condiții de aerație $Q$, dm³/dm³, min $n$, rot/min | | Creșterea lui $K_x$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 30—20 | minim | 5,05 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{0,56}{1\,600}$ | 61 |
| | maxim | 8,13 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{2,50}{1\,900}$ | |
| 20—13 | minim | 4,58 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{0,56}{1\,600}$ | 50,5 |
| | maxim | 6,89 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{2,50}{1\,900}$ | |
| 13—10 | minim | 3,26 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{0,56}{2\,150}$ | 57,5 |
| | maxim | 5,14 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{2,50}{1\,600}$ | |
| <10 | minim | 1,76 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{0,56}{2\,150}$ | 69,3 |
| | maxim | 2,98 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{2,50}{1\,600}$ | |
| Materialul întreg | minim | 3,31 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{0,56}{2\,150}$ | 55,5 |
| | maxim | 5,15 | $\frac{Q}{n}$ | $\frac{2,50}{1\,900}$ | |

La aceeași viteză a rotorului, vitezele de flotație cresc în general cu creșterea debitului — pînă la un anumit debit optim — după care scad.

Observînd zona de debit optim corespunzătoare fiecărei clase granulometrice, se constată că în general această zonă corespunde, la diferitele condiții de viteză a rotorului, debitului de 2,5 dm³/dm³, min.

Luînd în considerare și viteza maximă de flotație a fiecărei clase granulometrice, se observă că zona de debit optim — corespunzătoare în general debitului de 2,5 dm³/dm³, min — apare în cazul claselor mai mari de material (30—20 $\mu$ și 20—13$\mu$) în condițiile turației rotorului de 1 900 rot/min, în timp ce în cazul claselor mai fine (13—10$\mu$ și $< 10$ $\mu$) această zonă apare în condițiile turației rotorului de 1 600 rot/min.

— La clasele mai fine de material (13—10 μ şi < 10 μ) se observă în general că — la acelaşi debit de aer — vitezele de flotaţie prezintă o uşoară scădere cu creşterea turaţiei rotorului de la 1 600, la 2 150 rot/min, în timp ce la clasele mai mari (30—20 μ şi 20—13μ), se constată că — la acelaşi debit de aer — vitezele de flotaţie cresc cu creşterea turaţiei rotorului de la 1 600 la 1 900 rot/min, după care, cu creşterea turaţiei rotorului de la 1 900 la 2 150 rot/min, prezintă o scădere, ce apare mai accentuată la clasa 30—20 μ.

— Dacă se ia în considerare coeficientul vitezei de flotaţie $K$, corespunzător întregului material, se constată că zona de debit optim este — în toate cele trei condiţii de turaţie a rotorului — la 2,5 $dm^3/dm^3$, min. Viteza de flotaţie a întregului material prezintă — la acelaşi debit — o uşoară creştere cu creşterea turaţiei rotorului de la 1 600 la 1 900 rot/min, după care scade cu creşterea turaţiei rotorului de la 1 900 la 2 150 rot/min.

Coeficientul vitezei de flotaţie a întregului material prezintă un maxim (5,15) în condiţiile de aeraţie corespunzătoare unei turaţii a rotorului de 1 900 rot/min şi debit de 2,5 $dm^3/dm^3$, min. O valoare apropiată de aceasta (5,0) o prezintă acest coeficient şi în cazul aceluiaşi debit de 2,5 $dm^3/dm^3$, min, la turaţia rotorului de 1 600 rot/min.

## 2. ÎMBUNĂTĂŢIREA FLOTAŢIEI DIFERENŢIALE A MINEREURILOR COMPLEXE FOARTE FIN MĂCINATE, PRIN ACŢIUNEA AERAŢIEI

Cercetări anterioare [1] au dus la stabilirea unor condiţii specifice pentru flotaţia minereurilor fin măcinate care aplicate la amestecuri complexe au permis realizarea unor flotaţii selective cu rezultate bune.

Pornind de la aceste rezultate şi pe baza constatărilor făcute la capitolul precedent, s-a studiat în continuare posibilitatea îmbunătăţirii flotaţiei diferenţiale a minereurilor complexe fin măcinate, prin acţiunea aeraţiei. În acest scop s-au efectuat experienţe de flotaţie, în diferite condiţii de aeraţie, mai întîi cu amestecuri de galenă-blendă-cuarţ şi apoi cu amestecuri de galenă-blendă-pirită-cuarţ, măcinate sub 30μ.

*a*) După cum s-a constatat mai înainte, în cadrul experienţelor de flotaţie cu amestec simplu de galenă şi cuarţ, valorile cele mai mari pentru coeficientul vitezei de flotaţie corespunzător întregului material, s-au obţinut în condiţii de aeraţie determinate de debitul de 2,5 $dm^3/dm^3$, min, atît la turaţia rotorului de 1 600 rot/min ($10^3K = 5{,}0$), cît şi la aceea de 1 900 rot/min ($10^3K = 5{,}15$).

Ca urmare, s-au efectuat experienţe de flotaţie diferenţială cu amestec sintetic de galenă-blendă-cuarţ (100% < 30 μ; ~ 50% < 10 μ), care a conţinut ~ 14,5%Pb şi ~ 13,1%Zn, în condiţiile de aeraţie menţionate mai sus. Pentru o mai bună precizare a acţiunii aeraţiei, experienţele au fost extinse şi la alte condiţii de aeraţie, în care — aşa cum au arătat experienţele precedente — se realizează o anumită creştere a coeficientului vitezei de flotaţie. Acest grup de experienţe a fost deci executat în următoarele condiţii de aeraţie :

| Turația rotorului, rot/min | 1 600 | | 1 900 | | 2 150 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Debit de aer, $dm^3/dm^3$, min | 2,5 | 3,5 | 2,5 | 3,5 | 1,38 | 2,5 |

Regimul de reactivi folosit a fost cel determinat în cadrul unor cercetări anterioare [1], și anume :

La flotația galenei :

— consum de xantat etilic de Na : 1 564 g/t, condiționat timp de 10 min în tulbureala îngroșată.

La flotația blendei :

— consum de $CuSO_4$ : 2 000 g/t, condiționat timp de 3 min.

— consum de xantat etilic de Na : 2 350 g/t, condiționat timp de 10 min.

Ținînd seama că în aceste condiții de aerație — conform concluziilor trase — se realizează o mărire a vitezei de flotație, experiențele au fost executate cu reducerea timpului de colectare a concentratelor de galenă și de blendă de la 12 minute la 10, 8 și 6 minute.

Rezultatele obținute la aceste experiențe sînt prezentate în tabelele 9—14.

*Tabela 9*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 29,00 | 44,60 | 3,12 | 89,20 | 6,80 | 72,30 | |
| 12 | conc. blendă | 30,75 | 3,46 | 37,96 | 7,35 | 89,00 | | 72,44 |
| | steril | 40,25 | 1,25 | 1,44 | 3,45 | 4,20 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,50 | 13,15 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 26,85 | 47,02 | 3,10 | 87,35 | 6,15 | 72,56 | |
| 10 | conc. blendă | 27,00 | 3,76 | 42,65 | 7,00 | 87,25 | | 75,01 |
| | steril | 46,15 | 1,72 | 1,89 | 5,65 | 6,60 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,41 | 13,21 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 24,10 | 51,00 | 3,01 | 85,40 | 5,50 | 73,54 | 75,82 |
| 8 | conc. blendă | 24,00 | 4,15 | 46,35 | 6,90 | 85,00 | | |
| | steril | 51,90 | 2,17 | 2,43 | 7,70 | 9,50 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,42 | 13,12 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 22,60 | 50,49 | 2,21 | 80,00 | 3,85 | 68,75 | |
| 6 | conc. blendă | 23,40 | 4,91 | 45,40 | 8,00 | 81,10 | | 71,64 |
| | steril | 54,00 | 3,24 | 3,62 | 12,00 | 15,05 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,30 | 13,06 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 600 rot/min
— Debit de aer : 2,5 $dm^3/dm^3$, min

*Tabela 10*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 31,25 | 42,20 | 3,58 | 91,35 | 8,60 | 72,13 | |
| 12 | conc. blendă | 33,55 | 3,24 | 35,08 | 7,51 | 90,10 | | 70,26 |
| | steril | 35,20 | 0,47 | 0,51 | 1,14 | 1,30 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,45 | 13,10 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 28,70 | 45,51 | 3,38 | 90,00 | 7,50 | | |
| 10 | conc. blendă | 31,10 | 3,38 | 37,10 | 7,07 | 88,90 | 73,70 | |
| | steril | 40,20 | 1,06 | 1,21 | 2,93 | 3,60 | | 71,69 |
| | alimentare | 100,00 | 14,58 | 13,01 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 26,85 | 48,50 | 2,92 | 88,90 | 6,05 | 74,67 | |
| 8 | conc. blendă | 29,15 | 3,31 | 38,76 | 6,43 | 87,90 | | 72,66 |
| | steril | 44,00 | 1,55 | 1,78 | 4,67 | 6,05 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,65 | 12,85 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 23,50 | 51,05 | 2,05 | 83,00 | 3,65 | 71,42 | |
| 6 | conc. blendă | 26,55 | 4,75 | 41,16 | 8,63 | 84,25 | | 71,36 |
| | steril | 49,95 | 2,42 | 3,12 | 8,37 | 12,10 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,47 | 12,85 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 600 rot/min
— Debit de aer : 3,5 dm³/dm³, min

*Tabela 11*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | Extr. de metal $m$% | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,45 | 43,62 | 3,02 | 90,75 | 6,75 | 72,53 | |
| 12 | conc. blendă | 30,60 | 3,49 | 38,89 | 7,30 | 88,75 | | 73,35 |
| | steril | 38,95 | 0,75 | 1,54 | 1,95 | 4,50 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,61 | 13,44 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 27,35 | 47,92 | 2,81 | 89,50 | 5,75 | 74,79 | |
| 10 | conc. blendă | 27,20 | 4,31 | 41,91 | 8,00 | 86,10 | | 73,35 |
| | steril | 45,45 | 0,83 | 2,35 | 2,50 | 8,15 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,65 | 13,23 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 24,20 | 52,92 | 2,16 | 88,65 | 4,10 | 77,33 | |
| 8 | conc. blendă | 24,80 | 4,95 | 44,97 | 8,55 | 85,90 | | 75,77 |
| | steril | 51,00 | 0,78 | 2,51 | 2,80 | 10,00 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14, 43 | 13,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 23,00 | 52,10 | 2,01 | 82,75 | 3,50 | 71,75 | |
| 6 | conc. blendă | 23,50 | 5,37 | 45,71 | 8,70 | 82,20 | | 72,93 |
| | steril | 53,50 | 2,38 | 3,53 | 8,55 | 14,30 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,49 | 13,10 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 900 rot/min
— Debit de aer : 2,5 dm³/dm³, min

*Tabela 12*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,90 | 41,80 | 3,29 | 91,00 | 7,70 | 71,87 | |
| 12 | conc. blendă | 32,25 | 3,36 | 36,55 | 7,65 | 89,40 | | 71,14 |
| | steril | 36,85 | 0,62 | 1,09 | 1,35 | 2,90 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,19 | 13,20 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 28,15 | 45,60 | 2,97 | 89,25 | 6,45 | 73,27 | |
| 10 | conc. blendă | 28,25 | 3,52 | 39,56 | 7,05 | 88,50 | | 73,84 |
| | steril | 43,00 | 1,28 | 1,54 | 3,70 | 5,05 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,40 | 12,90 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,80 | 49,38 | 2,26 | 88,75 | 4,50 | 75,47 | |
| 8 | conc. blendă | 26,35 | 3,81 | 42,80 | 7,00 | 86,70 | | 74,85 |
| | steril | 47,85 | 1,29 | 2,46 | 4,25 | 8,80 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,38 | 13,01 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 23,80 | 49,40 | 1,89 | 82,60 | 3,42 | 70,33 | |
| 6 | conc. blendă | 25,10 | 4,42 | 42,90 | 7,80 | 82,35 | | 71,14 |
| | steril | 51,10 | 2,63 | 3,67 | 9,60 | 14,23 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,21 | 13,11 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 900 rot/min
— Debit de aer : 3,5 $dm^3/dm^3$, min

*Tabela 13*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,15 | 42,02 | 3,18 | 88,10 | 7,30 | 69,50 | |
| 12 | conc. blendă | 29,85 | 3,12 | 38,60 | 6,40 | 87,85 | | 72,06 |
| | steril | 40,00 | 2,00 | 1,61 | 5,50 | 4,85 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,40 | 13,10 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 28,00 | 43,91 | 2,90 | 86,00 | 6,05 | 69,46 | |
| 10 | conc. blendă | 27,65 | 3,65 | 40,60 | 7,10 | 85,75 | | 72,28 |
| | steril | 44,35 | 2,23 | 2,56 | 6,90 | 8,20 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,29 | 13,17 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,85 | 46,40 | 2,56 | 83,80 | 5,00 | 69,45 | |
| 8 | conc. blendă | 25,35 | 4,25 | 43,35 | 7,45 | 83,75 | | 72,62 |
| | steril | 48,80 | 2,62 | 3,10 | 8,75 | 11,25 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,35 | 13,15 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 22,75 | 50,66 | 2,12 | 80,80 | 3,65 | 69,52 | |
| 6 | conc. blendă | 23,00 | 5,11 | 45,40 | 8,10 | 79,23 | | 70,02 |
| | steril | 54,25 | 2,95 | 4,21 | 11,10 | 17,10 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,30 | 13,20 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 2 150 rot/min
— Debit de aer : 1,38 $dm^3/dm^3$, min

*Tabela 14*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conţinut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament, $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 32,35 | 39,56 | 3,11 | 89,50 | 7,50 | 68,41 | |
| 12 | conc. blendă | 32,80 | 3,36 | 35,51 | 7,80 | 89,00 | | 69,83 |
| | steril | 34,85 | 1,09 | 1,35 | 2,70 | 3,50 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,26 | 13,10 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 30,10 | 41,25 | 3,00 | 87,75 | 6,75 | 68,95 | |
| 10 | conc. blendă | 30,75 | 3,58 | 37,24 | 7,50 | 87,20 | | 70,22 |
| | steril | 39,15 | 1,76 | 2,11 | 4,75 | 6,05 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,21 | 13,16 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 27,65 | 44,90 | 2,78 | 87,00 | 5,85 | 71,10 | |
| 8 | conc. blendă | 28,15 | 4,10 | 40,16 | 7,80 | 86,50 | | 72,51 |
| | steril | 44,20 | 1,71 | 2,30 | 5,20 | 7,65 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,32 | 13,11 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 23,16 | 50,11 | 2,01 | 81,20 | 3,40 | 69,59 | |
| 6 | conc. blendă | 23,45 | 4,82 | 45,38 | 7,75 | 80,65 | | 71,20 |
| | steril | 53,39 | 3,05 | 3,96 | 11,05 | 15,95 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,38 | 13,20 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiţii de aeraţie* — Turaţia rotorului : 2 150 rot/min
— Debit de aer : 2,5 $dm^3/dm^3$, min

Pentru compararea rezultatelor s-a luat drept criteriu randamentul flotaţiei, $\eta$

$$\eta = \frac{m - v}{100 - \alpha} 100, \qquad (9)$$

unde

$m$ este extracţia de metal, %;
$v$ — extracţia de concentrat, %;
$\alpha$ — conţinutul de mineral util al minereului.

Pe această bază observăm că cele mai bune rezultate se obţin :

— În cazul flotaţiei galenei, în condiţiile de aeraţie corespunzînd turaţiei rotorului de 1 900 rot/min şi debitului de aer de 2,5 $dm^3/dm^3$, min, timpul de colectare a concentratului fiind de 8 minute. În aceste condiţii de aeraţie s-a obţinut un concentrat de galenă cu 52,92% Pb, care mai conţine 2,16 %Zn ; extracţia de Pb este de 88,65 %, iar randamentul de 77,33 % ;

— În cazul flotaţiei blendei, în aceleaşi condiţii de aeraţie ca la flotaţia galenei, timpul de colectare a concentratului fiind de asemenea de 8 minute ; concentratul de blendă obţinut în aceste condiţii de aeraţie are 44,97 %Zn şi 4,95 %Pb ; extracţia de Zn este de 85,90 %, iar randamentul de 75,77 %.

Rezultate foarte apropiate de acestea, din punctul de vedere al randamentului, s-au obținut la flotația blendei și în condiții de aerație corespunzînd turației rotorului de 1 600 rot/min și debitului de aer de 2,5 $dm^3/dm^3$, min, la un timp de colectare a concentratului de 8 minute ; în aceste condiții de aerație, concentratul de blendă are 46,35 %Zn și 4,15 %Pb ; extracția de Zn este de 85 %, iar randamentul de 75,82 %.

Observăm că aceste rezultate confirmă concluziile trase — privind condițiile optime de aerație — în cadrul cercetărilor de la capitolul precedent.

Se constată că în aceste condiții de aerație, pe lîngă rezultate cel puțin egale cu cele obținute în condițiile determinate anterior [1] și prezentate în tabela 15, se obține și o creștere apreciabilă a vitezei medii de

*Tabela 15*

| Produse | Greutatea produsului % | Conținut de metal, % | | Extr. de metal, $m$% | | Randament, $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| Conc. galenă | 26,42 | 48,81 | 3,20 | 89,10 | 6,40 | 75 | |
| Conc. blendă | 29,17 | 3,10 | 39,60 | 6,10 | 87,75 | | 72,5 |
| Steril | 44,41 | 1,62 | 1,81 | 4,80 | 5,85 | | |
| Alimentare | 100,00 | 14,50 | 13,20 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 450 rot/min
— Debit : 2 $dm^3/dm^3$, min

flotație (exprimată prin raportul dintre extracția de metal $m$% și timpul $t$, în care aceasta a fost realizată). Astfel, viteza medie de flotație obținută în noile condiții de aerație este de 11,08 %/min pentru galenă și de circa 10,7 %/min pentru blendă, față de 7,42 %/min și respectiv 7,31 %/min, cît a fost în experiențele anterioare ; prin aplicarea unor condiții de aerație îmbunătățite se obține deci o mărire a vitezei medii de flotație de circa 48 %, care se traduce prin scurtarea duratei de flotație de la 12 min la 8 min atît la galenă cît și la blendă. Aceasta înseamnă că prin aplicarea unor condiții de aerație îmbunătățite se poate mări capacitatea aparatului de flotație cu circa 33 %.

*b*) Pe linia studiului flotației minereurilor foarte fin măcinate s-a cercetat și flotația diferențială a amestecului galenă-blendă-pirită-cuarț care se întîlnește atît de frecvent în practica din țara noastră, avînd în prezent o însemnătate deosebită.

În acest sens, pentru a determina posibilitatea separării selective în cazul unui minereu foarte fin măcinat, ce conține patru componenți minerali, am executat o serie de experiențe sistematice de flotație diferențială cu amestec de galenă-blendă-pirită-cuarț (aflat în întregime sub 30$\mu$ ; circa 50 % < 10 $\mu$). Amestecul sintetic cu care s-a lucrat a conținut : ~ 14,5 % Pb, ~ 12,2 %Zn și ~ 22,4 %S.

Experiențele au dus la obținerea unor rezultate mulțumitoare, prezentate în tabela 16.

*Tabela 16*

| Produse | Greutatea produsului % | Conţinut de metal, % | | | Extracţia de metal, $m$% | | | Randament $\eta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| Conc. galenă | 25,70 | 49,30 | 3,31 | 15,73 | 87,00 | 7,00 | 18,00 | 73,80 | |
| Conc. blendă | 26,50 | 3,41 | 39,90 | 23,01 | 6,10 | 86,75 | 27,20 | | 73,90 |
| Conc. pirită | 29,80 | 2,47 | 1,72 | 40,31 | 5,20 | 4,20 | 53,75 | | |
| Steril | 18,00 | 1,52 | 1,41 | 1,39 | 1,70 | 2,05 | 1,05 | | |
| Alimentare | 100,00 | 14,60 | 12,20 | 22,40 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiţii de aeraţie* — Turaţia rotorului : 1 450 rot/min
— Debit : 2 $dm^3/dm^3$, min

*Tabela 17*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conţinut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 28,20 | 45,31 | 3,28 | 15,40 | 88,14 | 7,60 | 19,47 | 72,00 | 71,84 |
| 12 | conc. blendă | 28,70 | 2,66 | 37,04 | 23,10 | 5,28 | 87,55 | 29,66 | | |
| 10 | conc. pirită | 31,30 | 2,11 | 1,43 | 35,89 | 4,55 | 3,65 | 50,20 | | |
| | steril | 11,80 | 2,50 | 1,26 | 1,27 | 2,03 | 1,20 | 0,67 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,51 | 12,14 | 22,35 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 26,35 | 48,10 | 3,00 | 12,41 | 87,00 | 6,47 | 14,60 | 72,89 | 71,79 |
| 10 | conc. blendă | 26,50 | 3,10 | 39,30 | 22,55 | 5,50 | 85,24 | 26,80 | | |
| 10 | conc. pirită | 29,70 | 2,18 | 2,03 | 42,35 | 4,46 | 4,96 | 56,20 | | |
| | steril | 17,45 | 2,52 | 2,31 | 3,15 | 3,04 | 3,31 | 2,40 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,55 | 12,20 | 22,41 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 24,30 | 50,75 | 2,36 | 12,85 | 85,30 | 4,66 | 14,60 | 73,18 | 74,02 |
| 8 | conc. blendă | 24,20 | 3,71 | 42,86 | 24,12 | 6,24 | 84,70 | 27,26 | | |
| 8 | conc. pirită | 26,65 | 2,43 | 2,56 | 42,00 | 4,50 | 5,58 | 52,20 | | |
| | steril | 24,85 | 2,30 | 2,51 | 5,11 | 3,96 | 5,06 | 5,94 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,42 | 12,26 | 21,46 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 21,85 | 51,11 | 2,31 | 12,35 | 78,15 | 4,17 | 12,05 | 67,48 | 68,30 |
| 6 | conc. blendă | 22,50 | 4,80 | 42,40 | 24,91 | 7,50 | 78,40 | 25 | | |
| 6 | conc. pirită | 26,10 | 2,86 | 3,13 | 43,60 | 5,20 | 6,72 | 50,90 | | |
| | steril | 29,55 | 4,46 | 4,42 | 9,12 | 9,15 | 10,71 | 12,05 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,35 | 12,18 | 22,40 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiţii de aeraţie* — Turaţia rotorului : 1 600 rot/min
— Debit de aer : 2,5 $dm^3/dm^3$, min

Se vede astfel că s-a reuşit să se obţină :

— un concentrat de Pb cu 49,30% Pb extracţia de Pb fiind de 87%; concentratul de Pb mai conţine 3,31 %Zn, 15,73 %S şi circa 6,6 %Fe;

*Tabela 18*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament, $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,30 | 42,74 | 3,24 | 16,51 | 90,40 | 8,08 | 22,40 | 72 | |
| 12 | conc. blendă | 30,60 | 2,48 | 35,50 | 22,62 | 5,34 | 89,30 | 31,01 | | 71,67 |
| 10 | conc. pirită | 32,80 | 1,50 | 0,71 | 31,40 | 3,44 | 1,92 | 46,25 | | |
| | steril | 6,30 | 1,87 | 1,35 | 1,75 | 0,82 | 0,70 | 0,49 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,32 | 12,15 | 22,34 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 27,80 | 46,06 | 3,10 | 13,76 | 88,65 | 7,04 | 17,05 | 73,03 | |
| 10 | conc. blendă | 28,30 | 3,01 | 37,97 | 22,90 | 5,88 | 87,80 | 29,00 | | 72,73 |
| 10 | conc. pirită | 30,00 | 2,13 | 1,50 | 39,00 | 4,44 | 3,66 | 52,25 | | |
| | steril | 13,90 | 1,15 | 1,35 | 2,74 | 1,17 | 1,52 | 1,70 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,45 | 12,22 | 22,40 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,55 | 49,40 | 2,81 | 13,40 | 87,20 | 5,85 | 15,30 | 74,04 | |
| 8 | conc. blendă | 25,70 | 3,77 | 41,07 | 24,36 | 6,70 | 86,10 | 27,90 | | 73,88 |
| 8 | conc. pirită | 27,15 | 2,21 | 2,39 | 42,89 | 4,10 | 5,32 | 52,15 | | |
| | steril | 21,60 | 1,94 | 1,53 | 4,86 | 2,00 | 2,72 | 4,65 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,50 | 12,25 | 22,40 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 23,10 | 49,76 | 2,46 | 12,65 | 80,10 | 4,68 | 13,09 | 68,32 | |
| 6 | conc. blendă | 23,15 | 4,67 | 41,92 | 25,10 | 7,52 | 79,65 | 26,10 | | 69,05 |
| 6 | conc. pirită | 26,35 | 3,11 | 3,41 | 43,76 | 5,72 | 7,37 | 51,50 | | |
| | steril | 27,40 | 3,47 | 3,73 | 7,55 | 6,63 | 8,36 | 9,23 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,35 | 12,20 | 22,30 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 600 rot/min
— Debit de aer : 3,5 $dm^3/dm^3$, min

— un concentrat de Zn cu 39,90 %Zn, extracția de Zn fiind de 86,75 %; concentratul de Zn mai conține 3,41 %Pb, 23,01 %S și circa 2,5 % Fe;

— un concentrat de pirită cu 40,31 %S; 2,47 %Pb și 1,72 %Zn. Acest concentrat conține deci circa 73 % pirită.

Condițiile de lucru în care s-au obținut aceste rezultate au fost :

la flotația galenei :

— cianură de Na : 450 g/t } condiționare 10 minute în
— var : 550 g/t } tulbureală îngroșată

— pH : 8,82

— xantat etilic de Na : 1 564 g/t, condiționat 10 minute în tulbureală îngroșată

— timp de flotație : 12 minute;

la flotația blendei :

— $CuSO_4$ : 2 000 g/t, condiționat 3 minute

*Tabela 19*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conţinut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 29,40 | 43,60 | 3,31 | 16,00 | 89,60 | 7,98 | 20,90 | 72,10 | |
| 12 | conc. blendă | 29,55 | 2,16 | 36,61 | 21,75 | 4,47 | 88,55 | 28,60 | | 72,17 |
| 10 | conc. pirită | 31,85 | 2,26 | 1,10 | 35,20 | 5,03 | 2,85 | 49,80 | | |
| | steril | 9,20 | 1,52 | 1,00 | 1,63 | 0,98 | 0,75 | 0,66 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,30 | 12,25 | 22,50 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 27,25 | 47,01 | 2,91 | 13,30 | 88,60 | 6,50 | 16,20 | 73,63 | |
| 10 | conc. blendă | 27,00 | 3,33 | 38,80 | 23,25 | 6,23 | 86,00 | 28,10 | | 72,03 |
| 10 | conc. pirită | 30,10 | 1,82 | 2,32 | 40,38 | 3,80 | 5,80 | 54,50 | | |
| | steril | 15,65 | 1,28 | 1,31 | 1,75 | 1,4 | 1,70 | 1,20 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,45 | 12,15 | 22,38 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,10 | 50,66 | 2,37 | 12,80 | 87,90 | 4,90 | 14,30 | 75,43 | |
| 8 | conc. blendă | 24,85 | 4,05 | 41,88 | 24,61 | 7,20 | 85,15 | 27,30 | | 73,70 |
| 8 | conc. pirită | 28,20 | 1,72 | 3,11 | 45,18 | 3,30 | 7,20 | 56,80 | | |
| | steril | 21,85 | 1,03 | 1,53 | 1,51 | 1,5 | 2,75 | 1,50 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,51 | 12,20 | 22,45 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 21,25 | 53,00 | 2,38 | 12,14 | 78,34 | 4,15 | 11,50 | 68,44 | |
| 6 | conc. blendă | 22,15 | 4,16 | 43,60 | 25,41 | 6,44 | 79,05 | 25,10 | | 69,60 |
| 6 | conc. pirită | 26,30 | 2,63 | 3,46 | 41,36 | 4,80 | 7,45 | 48,75 | | |
| | steril | 30,30 | 4,94 | 3,78 | 10,80 | 10,4 | 9,35 | 14,65 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,36 | 12,24 | 22,31 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiţii de aeraţie* — Turaţia rotorului : 1 900 rot/min
— Debit de aer : 2,5 $dm^3/dm^3$, min

— var : 1 100 g/t } condiţionare
— cianură de Na : 100 g/t } 10 minute
— pH = 11,5—12
— xantat etilic de Na : 1 748 g/t, condiţionat 10 minute
— timp de flotaţie : 12 minute ;
la flotaţia piritei :
— $H_2SO_4$ : 5 000 g/t, condiţionat 10 minute
— xantat etilic de sodiu : 1 748 g/t, condiţionat 10 minute
— timp de flotaţie : 10 minute

Pornind de la acest regim de flotaţie, s-a cercetat în continuare posibilitatea îmbunătăţirii rezultatelor astfel obţinute, prin acţionarea asupra aeraţiei. În acest scop s-au executat experienţe de flotaţie cu amestec galenă-blendă-pirită-cuarţ, de aceeaşi fineţe şi compoziţie chimică ca în cazul experienţelor precedente.

Condiţiile de aeraţie au fost aceleaşi cu care s-a lucrat în cazul amestecului galenă-blendă-cuarţ. Ca şi la experienţele efectuate în acest din

*Tabela 20*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament, $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,65 | 42,25 | 2,99 | 14,80 | 91,00 | 7,5 | 20,20 | 72,24 | |
| 12 | conc. blendă | 30,25 | 1,91 | 36,36 | 21,46 | 4,06 | 89,50 | 28,80 | | 72,52 |
| 10 | conc. pirită | 31,40 | 2,04 | 0,91 | 35,90 | 4,42 | 2,3 | 50,20 | | |
| | steril | 7,70 | 0,91 | 1,10 | 2,21 | 0,5 | 0,7 | 0,8 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,26 | 12,28 | 22,46 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 28,45 | 45,55 | 2,91 | 14,16 | 89,68 | 6,83 | 18,10 | 73,48 | |
| 10 | conc. blendă | 27,90 | 3,44 | 38,25 | 21,40 | 6,65 | 87,57 | 26,80 | | 72,85 |
| 10 | conc. pirită | 28,75 | 1,24 | 41,61 | 41,55 | 2,47 | 3,80 | 53,70 | | |
| | steril | 14,90 | 1,15 | 1,44 | 2,24 | 1,20 | 1,80 | 1,50 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,45 | 12,15 | 22,30 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,75 | 48,87 | 2,15 | 12,39 | 87,10 | 4,50 | 14,20 | 73,63 | |
| 8 | conc. blendă | 25,80 | 3,78 | 40,97 | 23,90 | 6,80 | 86,10 | 27,50 | | 73,76 |
| 8 | conc. pirită | 27,00 | 2,05 | 3,12 | 46,18 | 3,8 | 6,80 | 55,55 | | |
| | steril | 21,45 | 1,53 | 1,42 | 2,76 | 2,3 | 2,50 | 2,65 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,45 | 12,25 | 22,41 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 22,00 | 52,48 | 2,06 | 12,61 | 80,80 | 3,75 | 12,40 | 70,42 | |
| 6 | conc. blendă | 21,20 | 4,05 | 45,25 | 25,00 | 6,00 | 78,80 | 23,70 | | 70,40 |
| 6 | conc. pirită | 25,75 | 2,17 | 3,26 | 45,50 | 3,9 | 6,85 | 50,00 | | |
| | steril | 31,05 | 4,28 | 4,13 | 9,96 | 9,3 | 10,50 | 13,80 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,30 | 12,19 | 22,35 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 1 900 rot/min
— Debit de aer : 3,5 $dm^3/dm^3$, min

urmă caz, pe baza aceloraşi considerente, în fiecare condiție de aerație s-au efectuat experiențe cu reducerea timpului de colectare a concentratelor de galenă şi de blendă de la 12 min pînă la 6 min şi a celui de pirită de la 10 min pînă la 6 min.

Rezultatele obținute la aceste experiențe sînt prezentate în tabelele 17—22.

Luînd drept criteriu de comparație randamentul flotației, se poate trage concluzia că cele mai bune rezultate se obțin :

— la flotația galenei, în condiții de aerație corespunzînd turației rotorului de 1 900 rot/min şi debitului de aer de 2,5 $dm^3/dm^3$, min timpul de colectare a concentratului fiind de 8 minute. În aceste condiții de aerație s-a obținut un concentrat de galenă cu 50,66 %Pb şi 2,3 %Zn ; extracția de Pb a fost de 87,90% şi randamentul de 75,43 %.

— la flotația blendei, în aceleaşi condiții de aerație ca la flotația galenei, timpul de colectare a concentratului fiind de asemenea de 8 mi-

*Tabela 21*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conţinut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament, $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 28,85 | 41,5 | 4,11 | 17,07 | 84,10 | 9,60 | 21,90 | 66,08 | |
| 12 | conc. blendă | 29,10 | 3,67 | 36,00 | 21,54 | 7,50 | 85,20 | 28,18 | | 68,69 |
| 10 | conc. pirită | 29,40 | 2,11 | 1,13 | 35,65 | 4,30 | 2,70 | 46,75 | | |
| | steril | 12,65 | 4,42 | 2,38 | 5,60 | 3,90 | 2,40 | 3,17 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,20 | 12,31 | 22,38 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 27,00 | 44,50 | 3,60 | 15,40 | 83,80 | 7,90 | 18,70 | 68,08 | |
| 10 | conc. blendă | 27,15 | 3,51 | 37,22 | 21,60 | 6,60 | 83,15 | 26,50 | | 68,39 |
| 10 | conc. pirită | 29,65 | 2,17 | 2,15 | 37,60 | 4,50 | 5,20 | 50,30 | | |
| | steril | 16,20 | 4,50 | 2,70 | 5,91 | 5,10 | 3,6 | 4,30 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,35 | 12,16 | 22,21 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,10 | 46,51 | 2,85 | 13,45 | 82,20 | 5,80 | 15,20 | 68,33 | |
| 8 | conc. blendă | 25,70 | 3,91 | 39,35 | 23,67 | 7,40 | 82,90 | 27,40 | | 69,92 |
| 8 | conc. pirită | 27,20 | 2,30 | 2,77 | 43,47 | 4,40 | 6,20 | 53,10 | | |
| | steril | 22,00 | 3,92 | 2,80 | 4,31 | 6,00 | 5,08 | 4,30 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,24 | 12,22 | 22,25 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 22,05 | 50,80 | 2,16 | 12,70 | 78,55 | 3,90 | 12,50 | 67,64 | |
| 6 | conc. blendă | 21,75 | 4,13 | 43,65 | 25,43 | 6,3 | 76,85 | 24,60 | | 67,54 |
| 6 | conc. pirită | 24,35 | 2,11 | 3,57 | 45,75 | 3,6 | 7,00 | 50,00 | | |
| | steril | 31,85 | 5,20 | 4,75 | 8,98 | 11,5 | 12,25 | 12,70 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,28 | 12,36 | 22,32 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiţii de aeraţie* — Turaţia rotorului: 2 150 rot/min
— Debit de aer: 1,38 $dm^3/dm^3$, min

nute; concentratul de blendă obţinut are 41,88%Zn şi 4,05%Pb, extracţia de Zn fiind de 85,15%, iar randamentul de 73,70%.

Observăm că rezultatele obţinute confirmă şi de data aceasta concluziile din capitolul precedent privind condiţiile de aeraţie optime.

Ca şi în cazul experienţelor de flotaţie diferenţială cu trei componenţi (galenă-blendă-cuarţ) şi în acest caz al flotaţiei diferenţiale cu patru componenţi (galenă-blendă-pirită-cuarţ) se constată că acţionînd asupra aeraţiei se realizează o îmbunătăţire a vitezei medii de flotaţie $\frac{m}{t}$. Astfel, această viteză a crescut la galenă de la 7,25%/min cît a fost în experienţele precedente, la 11%/min, iar la blendă de la 7,22%/min la 10,7%/min, deci o creştere de circa 48%, care se traduce şi în acest caz prin scurtarea duratei de flotaţie a concentratelor de la 12 la 8 min, sau cu alte cuvinte prin mărirea capacităţii aparatului de flotaţie cu circa 33%.

*Tabela 22*

| Timp colectare min | Produse | Greutatea produsului $v$% | Conținut de metal, % | | | Extr. de metal, $m$% | | | Randament, $\eta$% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb | Zn | S | Pb | Zn | S | Pb | Zn |
| 12 | conc. galenă | 30,10 | 40,81 | 3,85 | 16,25 | 85,40 | 9,55 | 22,10 | 66,32 | |
| 12 | conc. blendă | 30,00 | 4,67 | 34,35 | 21,11 | 9,70 | 84,80 | 28,50 | | 66,90 |
| 10 | conc. pirită | 31,40 | 1,82 | 1,76 | 34,00 | 3,90 | 4,50 | 48,00 | | |
| | steril | 8,50 | 1,53 | 1,65 | 3,76 | 0,90 | 1,15 | 1,40 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,40 | 12,15 | 22,20 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 10 | conc. galenă | 28,15 | 42,62 | 3,51 | 14,75 | 84,00 | 8,05 | 18,50 | 66,87 | |
| 10 | conc. blendă | 27,75 | 4,31 | 37,08 | 21,95 | 8,40 | 83,50 | 27,20 | | 68,28 |
| 10 | conc. pirită | 31,25 | 2,57 | 1,87 | 37,40 | 5,60 | 4,70 | 52,25 | | |
| | steril | 12,85 | 2,14 | 3,61 | 3,11 | 1,95 | 3,75 | 1,85 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,28 | 12,32 | 22,35 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 8 | conc. galenă | 25,60 | 46,90 | 3,12 | 12,85 | 83,65 | 6,50 | 14,80 | 69,58 | |
| 8 | conc. blendă | 26,10 | 4,45 | 38,80 | 23,71 | 8,05 | 82,90 | 27,80 | | 69,48 |
| 8 | conc. pirită | 28,55 | 2,31 | 2,17 | 42,50 | 4,60 | 5,10 | 55,10 | | |
| | steril | 19,75 | 2,68 | 3,45 | 3,04 | 3,60 | 5,55 | 2,60 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,36 | 12,25 | 22,26 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |
| 6 | conc. galenă | 21,75 | 50,85 | 2,78 | 12,40 | 76,70 | 4,90 | 12,05 | 65,60 | |
| 6 | conc. blendă | 22,30 | 4,76 | 42,60 | 26,40 | 7,40 | 76,50 | 25,80 | | 66,47 |
| 6 | conc. pirită | 24,85 | 2,25 | 2,97 | 42,27 | 3,90 | 5,90 | 47,00 | | |
| | steril | 31,10 | 5,55 | 4,97 | 10,84 | 12,00 | 12,50 | 15,10 | | |
| | alimentare | 100,00 | 14,40 | 12,40 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | |

*Condiții de aerație* — Turația rotorului : 2 150 rot/min
— Debit de aer : 2,5 $dm^3/dm^3$, min

### 3. INFLUENȚA AERAȚIEI ASUPRA CURBELOR DE PREPARARE

Pentru a vedea în ce măsură afectează variația condițiilor de aerație a tulburelii curbele de preparare ale minereului supus flotației, au fost executate experiențe de flotație în diferite condiții de aerație.

Experiențele au fost făcute cu amestec sintetic de galenă și cuarț (100% $< 30\mu$, $\sim 50$ % $< 10$ $\mu$), conținutul de plumb fiind de $\sim 15{,}2$%. Regimul de lucru a fost cel aplicat în cadrul experiențelor precedente.

S-au executat patru serii de experiențe la care condițiile de aerație au fost :

| Seria de experiențe nr. | Condiții de aerație | |
|---|---|---|
| | Viteza rotorului rot/min | Debit de aer $dm^3/dm^3$, min |
| 1 | 1 600 | 2,5 |
| 2 | 1 900 | 1,38 |
| 3 | 1 900 | 2,5 |
| 4 | 2 150 | 2,5 |

În cadrul fiecărei serii au fost făcute cîte 6 experienţe — în aceleaşi condiţii; la fiecare experienţă s-a colectat concentratul fracţionat în timp, obţinîndu-se astfel de fiecare dată cîte 5 concentrate.

Acest număr repetat de experienţe de flotaţie, cu colectarea fracţionată a concentratului, s-a făcut cu scopul de a avea la dispoziţie mai multe date experimentale, care să permită trasarea cît mai exactă a curbelor de preparare $c = f_1(v)$ şi $m = f_2(v)$, în diferite condiţii de aeraţie.

În tabela 23 sînt prezentate rezultatele medii pentru fiecare din cele patru serii de experienţe, pe baza cărora s-au trasat curbele de preparare menţionate (fig. 9).

Observăm că atît curbele $c = f_1(v)$ cît şi curbele $m = f_2(v)$, se deosebesc foarte puţin una de alta, practic deloc, dacă luăm în considerare şi dispersia inevitabilă a datelor experimentale de flotaţie. Această ob-

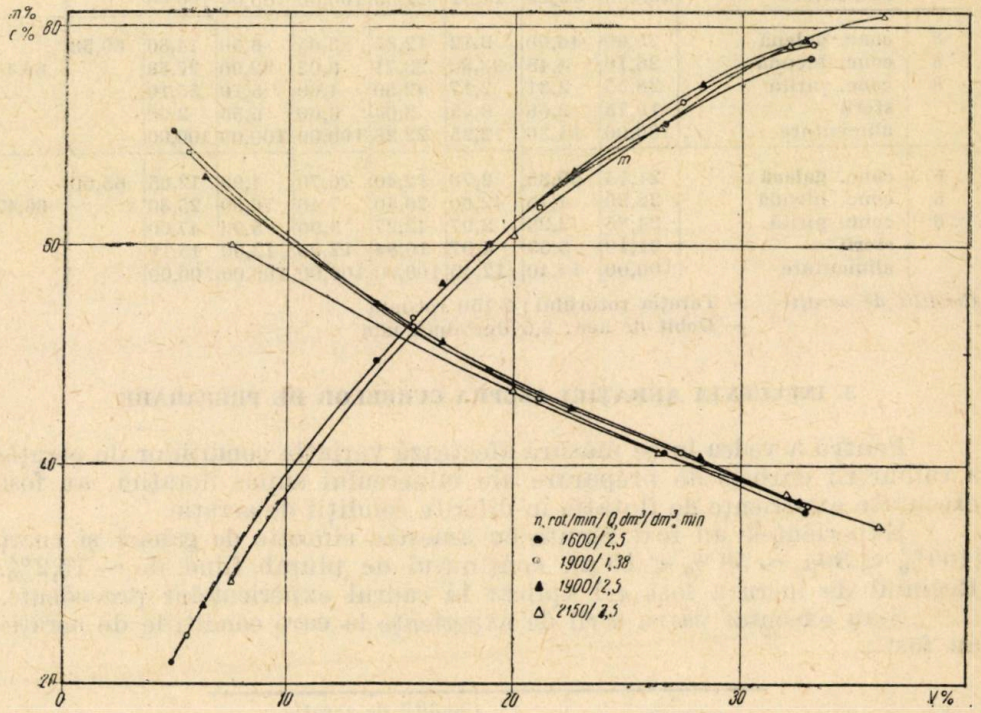



Fig. 9. — Curbe de preparare $m = f_1(v)$ şi $c = f_2(v)$ corespunzătoare la condiţii de aeraţie diferite.

servaţie este pusă în evidenţă de altfel şi de datele prezentate în tabela 24, care indică valorile conţinutului de metal şi ale extracţiei de metal corespunzătoare pe curbele respective la diferite extracţii de concentrat.

*Tabela 23*

| Condiţii de aeraţie | Timp colectare cumulat min | Produse | Greut. produsului $v$% | $\Sigma v$% | Conţinut de metal $c$% | Conţinut mediu de metal $\Sigma v \times c / \Sigma v$ | Extracţia de metal $m$% | $\Sigma m$% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | conc. 1 | 4,77 | 4,77 | 70,27 | 70,27 | 21,90 | 21,90 |
| | 3 | conc. 2 | 9,07 | 13,84 | 46,45 | 54,62 | 27,53 | 49,43 |
| $n$ = 1 600 t/min | 5 | conc. 3 | 5,05 | 18,89 | 32,22 | 48,63 | 10,64 | 60,07 |
| $Q$ = 2,5 dm³/dm³, min | 8 | conc. 4 | 7,63 | 26,52 | 22,06 | 40,97 | 10,98 | 71,05 |
| | 11 | conc. 5 | 6,45 | 32,97 | 14,30 | 35,75 | 6,01 | 77,06 |
| | — | steril | 67,04 | 100,00 | 5,23 | 15,29 | 22,94 | 100,00 |
| | — | alim. | 100,00 | — | 15,29 | — | 100,00 | — |
| | 1 | conc. 1 | 5,47 | 5,47 | 68,40 | 68,40 | 24,39 | 24,39 |
| | 3 | conc. 2 | 10,08 | 15,55 | 43,91 | 52,51 | 28,87 | 53,26 |
| $n$ = 1 900 t/min | 5 | conc. 3 | 5,60 | 21,15 | 27,74 | 45,95 | 10,14 | 63,40 |
| $Q$ = 1,38 dm³/dm³, min | 8 | conc. 4 | 6,13 | 27,28 | 24,19 | 41,05 | 9,65 | 73,05 |
| | 11 | conc. 5 | 5,87 | 33,15 | 13,79 | 36,22 | 5,28 | 78,33 |
| | — | steril | 66,85 | 100,00 | 4,97 | 15,33 | 21,67 | 100,00 |
| | — | alim. | 100,00 | — | 15,33 | — | 100,00 | — |
| | 1 | conc. 1 | 6,29 | 6,29 | 66,17 | 66,17 | 27,22 | 27,22 |
| | 3 | conc. 2 | 10,54 | 16,83 | 42,45 | 51,29 | 29,25 | 56,47 |
| $n$ = 1 900 t/min | 5 | conc. 3 | 5,67 | 22,50 | 27,35 | 45,24 | 10,13 | 66,60 |
| $Q$ = 2,5 dm³/dm³, min | 8 | conc. 4 | 5,61 | 28,11 | 22,42 | 40,69 | 8,22 | 74,82 |
| | 11 | conc. 5 | 4,66 | 32,77 | 12,92 | 36,73 | 3,93 | 78,75 |
| | — | steril | 67,23 | 100,00 | 4,84 | 15,29 | 21,25 | 100,00 |
| | — | alim. | 100,00 | — | 15,29 | — | 100,00 | — |
| | 1 | conc. 1 | 7,48 | 7,48 | 60,01 | 60,01 | 29,28 | 29,28 |
| | 3 | conc. 2 | 12,49 | 19,97 | 38,70 | 46,65 | 31,72 | 61,00 |
| $n$ = 2 150 t/min | 5 | conc. 3 | 6,44 | 26,41 | 23,67 | 41,00 | 9,92 | 70,92 |
| $Q$ = 2,5 dm³/dm³, min | 8 | conc. 4 | 5,70 | 32,11 | 20,10 | 37,32 | 7,47 | 78,39 |
| | 11 | conc. 5 | 3,98 | 36,09 | 11,63 | 34,48 | 3,04 | 81,43 |
| | — | steril | 63,91 | 100,00 | 4,51 | 15,33 | 18,57 | 100,00 |
| | — | alim. | 100,00 | — | 15,33 | — | 100,00 | — |

*Tabela 24*

| Extracţia de concentrat | Conţinut de metal, % | | | | Extracţia de metal, $m$% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *)1 600 / **) 2,5 | 1 900 / 1,38 | 1 900 / 2,5 | 2 150 / 2,5 | 1 600 / 2,5 | 1 900 / 1,38 | 1 900 / 2,5 | 2 150 / 2,5 |
| 10 | 61,0 | 60,4 | 60,2 | 57,8 | 39,2 | 39,2 | 39,2 | 37,8 |
| 15 | 53,0 | 52,8 | 53,4 | 51,9 | 52,0 | 52,0 | 52,0 | 51,1 |
| 20 | 47,2 | 47,4 | 47,7 | 46,9 | 62,0 | 62,0 | 62,2 | 61,4 |
| 25 | 42,4 | 43,0 | 43,3 | 42,4 | 69,1 | 70,0 | 70,4 | 69,2 |
| 30 | 38,0 | 38,7 | 39,0 | 38,5 | 74,6 | 75,9 | 76,5 | 75,8 |

*) Turaţia rotorului, rot/min
**) Debitul de aer, dm³/dm³, min

Se vede astfel că la aceleaşi extracţii de concentrat, corespund valori foarte apropiate pentru conţinuturile şi extracţiile de metal obţinute în cele patru condiţii diferite de aeraţie.

Se poate trage deci concluzia că, cel puţin pentru cazul studiat, variaţia aeraţiei tulburelii, care dă loc la importante variaţii ale vitezei de flotaţie, nu afectează practic deloc curbele de preparare ale minereului.

## 4. CONCLUZII

Cercetările efectuate privitor la influenţa aeraţiei asupra flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate, cu amestec sintetic de galenă şi cuarţ ($100\% < 30\mu$; $\sim 50\% < 10\mu$) arată că acţionînd asupra principalilor parametri ai aeraţiei (debitul de aer şi turaţia rotorului) se obţine o îmbunătăţire simţitoare a vitezei de flotaţie a diferitelor clase granulometrice (creştere ce variază între 50—70%), fiecărei clase corespunzîndu-i o viteză de flotaţie maximă, determinată de anumite condiţii de aeraţie. Prin acţiunea aeraţiei nu se poate realiza însă o flotaţie a claselor foarte fine la nivelul aceleia a claselor mai mari.

Studiindu-se — pe baza concluziilor trase — şi posibilitatea îmbunătăţirii, prin acţiunea aeraţiei, a flotaţiei diferenţiale a unor minereuri complexe foarte fin măcinate (amestecuri de galenă-blendă-cuarţ şi galenă-blendă-pirită-cuarţ, măcinate sub $30\mu$), s-a stabilit că prin aplicarea unor condiţii de aeraţie corespunzătoare se poate obţine o îmbunătăţire apreciabilă a vitezei medii de flotaţie (o creştere de circa 48%), care se traduce prin scurtarea duratei de flotaţie şi deci prin mărirea capacităţii instalaţiei de flotaţie (cu circa 33%).

Pe baza mai multor experienţe efectuate în condiţii diferite de aeraţie, se ajunge la concluzia că — cel puţin pentru cazul studiat — variaţia aeraţiei, care dă loc la importante variaţii ale vitezei de flotaţie, nu afectează practic deloc curbele de preparare ale minereurilor.

*Primită la redacţie la data de 30 martie 1963*

## ВЛИЯНИЕ АЭРАЦИИ НА ФЛОТАЦИЮ РУД СВЕРХТОНКОГО ПОМОЛА

### РЕЗЮМЕ

Исходя из результатов, достигнутых во время предыдущих исследований, изучается влияние аэрации на флотацию очень тонко молотых руд.

Принимая в качестве эталонных величин данные, полученные в рамках испытаний, проведенных с синтетической смесью сернистого свинца (свинцового блеска) и кварца ($100\% < 30\mu$), в различных условиях аэрации, а также характерные параметры аэрации (расход воздуха, средний диаметр пузырьков, средняя продолжительность прохода пу-

зырьков через ячейку, средняя скорость пузырьков по отношению к жидкости), определенные в соответствующих условиях, было найдено при помощи зависимости, выведенной И. Хубер Пану в рамках другой его работы, изменение коэффициента скорости флотации $K_x$ (соответственно различным классам зернистости) с изменением условий аэрации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что воздействие на параметры аэрации позволяет добиться чувствительного улучшения скорости флотации различных классов зернистости, каждому из которых соответствует некоторая максимальная скорость флотации, определенная в известных условиях аэрации. Действием аэрации нельзя, однако, реализовать флотацию очень тонких классов, которая оказалась бы на уровне флотации более крупных классов.

На основе выведенных заключений была исследована и возможность улучшения (действием аэрации) дифференциальной флотации некоторых тонкомолотых комплексных руд. Опыты по флотации, проведенные в различных условиях аэрации со смесями свинцовый блеск-цинковая обманка-кварц и свинцовый блеск-цинковая обманка-пирит-кварц (молотые до тонкости ниже 30 μ), показали, что путем применения соответствующих условий аэрации, можно получить значительное улучшение средней скорости флотации, выражающееся в сокращении продолжительности флотации и, следовательно, в повышении мощности флотационной установки.

На основании ряда испытаний, проведенных в различных условиях аэрации, авторы приходят к выводу (для исследуемого случая), что изменение аэрации, которое вызывает значительные изменения скорости флотации, не влияет ощутительным образом на кривые обогащения руды.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Фотоснимки воздушных пузырьков при одном и том же числе оборотов ротора и в различных условиях дебита. Увеличение 1,5:1.
*a*) Дебит: 0,56 дм³/дм³, мин; число оборотов ротора: 1900 об/мин.
*b*) „ 0,86 „ „ „ „ „ „
*c*) „ 1,38 „ „ „ „ „ „
*d*) „ 2,5 „ „ „ „ „ „
*e*) „ 3,5 „ „ „ „ „ „
*f*) „ 5,0 „ „ „ „ „ „

Рис. 2. — Фотоснимки воздушных пузырьков при одном и том же дебите и в различных условиях вращения ротора. Увеличение 1,5:1.
*a*) Число оборотов ротора: 1600 об/мин; дебит 3,5 дм³/дм³, мин.
*b*) „ „ „ 1900 „ „ 3,5 „ „
*c*) „ „ „ 2150 „ „ 3,5 „ „

Рис. 3. — Распределение по величине воздушных пузырьков при вращении ротора со скоростью 1600 об/мин. и при различных дебитах.
*a*) Дебит : 0,56 дм³/дм³, мин.
*b*) „ 0,86 „ „
*c*) „ 1,38 „ „
*d*) „ 2,5 „ „
*e*) „ 3,5 „ „
*f*) „ 5,0 „ „

Рис. 4. — Распределение по величине воздушных пузырьков при вращении ротора со скоростью 1900 об/мин и при различных дебитах.
*a*) Дебит : 0,56 дм³/дм³, мин.
*b*) ,, 0,86 ,, ,,
*c*) ,, 1,38 ,, ,,
*d*) ,, 2,5 ,, ,,
*e*) ,, 3,5 ,, ,,
*f*) ,, 5,0 ,, ,,

Рис. 5. — Распределение по величине воздушных пузырьков при вращении ротора со скоростью 2150 об/мин. и при различных дебитах.
*a*) Дебит : 0,56дм³/дм³, мин.
*b*) ,, 0,86 ,, ,,
*c*) ,, 1,38 ,, ,,
*d*) ,, 2,5 ,, ,,
*e*) ,, 3,5 ,, ,,
*f*) ,, 5,0 ,, ,,

Рис. 6. — Изменение коэффициента скорости флотации различных классов зернистости, а также и всего материала, в зависимости от расхода воздуха, в условиях вращения ротора со скоростью 1 600 об/мин.

Рис. 7. — Изменение коэффициента скорости флотации различных классов зернистости, а также и всего материала, в зависимости от расхода воздуха, в условиях вращения ротора со скоростью 1900 об/мин.

Рис. 8. — Изменение коэффициента скорости флотации различных классов зернистости, а также и всего материала, в зависимости от расхода воздуха, в условиях вращения ротора со скоростью 2150 об/мин.

Рис. 9. — Кривые обогащения $m = f_1(v)$ и $c = f_2(v)$, соответствующие различным условиям аэраций.

## INFLUENCE DE L'AÉRATION SUR LA FLOTTATION DES MINERAIS TRÈS FINEMENT BROYÉS


### RÉSUMÉ

Partant des résultats auxquels ils sont parvenus dans le cadre de leurs recherches antérieures, les auteurs ont étudié l'influence exercée par l'aération sur la flottation des minerais très finement broyés.

Prenant comme grandeurs de référence les données obtenues au cours des expériences de flottation exécutées avec un mélange synthétique de galène et de quartz (100 % $< 30\ \mu$), dans différentes conditions d'aération, ainsi que les grandeurs caractéristiques de l'aération (débit d'air, diamètre moyen des bulles, durée moyenne de passage des bulles à travers la pulpe, vitesse moyenne des bulles par rapport au liquide) déterminées dans les conditions respectives, les auteurs ont établi, à l'aide d'une relation déduite par I. Huber Panu dans le cadre d'un autre travail, la variation du coefficient de la vitesse de flottation $K_x$ — correspondant aux différentes classes granulométriques — lorsque les conditions d'aération varient. Les résultats obtenus ont mis en évidence le fait que, en agissant sur les paramètres de l'aération, on améliore sensiblement la vitesse de flottation des différentes classes granulométriques, à chacune correspondant une vitesse de flottation maximum, déterminée par certaines con-

ditions d'aération. Mais l'action de l'aération ne permet pas de réaliser une flottation des classes très fines au niveau de celui des classes plus grossières.

Se fondant sur ces conclusions, les auteurs ont également étudié la possibilité d'améliorer — par l'action de l'aération — la flottation différentielle de certains minerais complexes finement broyés. Les expériences de flottation effectuées dans différentes conditions d'aération, avec des mélanges de galène-blende-quartz et de galène-blende-pyrite-quartz (d'un broyage inférieur à 30 μ) ont montré que par l'application de certaines conditions d'aération correspondantes on peut obtenir une amélioration appréciable de la vitesse moyenne de flottation, qui se traduit par la diminution de la durée de flottation, et donc par l'augmentation de la capacité de l'installation de flottation.

En vertu de plusieurs séries d'expériences effectuées dans des conditions d'aération différentes, les auteurs sont parvenus (pour le cas étudié) à la conclusion que la variation de l'aération, qui se traduit par d'importantes variations de la vitesse de flottation, n'affecte pas d'une manière appréciable les courbes de la préparation du minerai.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Photographies de bulles d'air pour le même nombre de tours du rotor et différentes conditions de débit. Agrandissement 1,5 : 1.

*a*) débit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min ; nombre de tours du rotor : 1900 tours /min.
*b*) „ : 0,86 „ „ ; „ : „
*c*) „ : 1,38 „ „ ; „ : „
*d*) „ : 2,5 „ „ ; „ : „
*e*) „ : 3,5 „ „ ; „ : „
*f*) „ : 5,0 „ „ ; „ : „

Fig. 2. — Photographies de bulles d'air pour le même débit et différentes conditions de rotation du rotor. Agrandissement 1,5 : 1.

*a*) nombre de tours du rotor : 1600 tours/min ; débit 3,5 $dm^3/dm^3$, min
*b*) „ „ „ : 1900 „ ; „ 3,5 „ „
*c*) „ „ „ : 2150 „ ; „ 3,5 „ „

Fig. 3. — Distribution d'après la grosseur des bulles d'air pour un nombre de tours du rotor de 1600 tours/min et différents débits.

*a*) débit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min
*b*) „ : 0,86 „ „
*c*) „ : 1,38 „ „
*d*) „ : 2,5 „ „
*e*) „ : 3,5 „ „
*f*) „ : 5,0 „ „

Fig. 4. — Distribution d'après la grosseur des bulles d'air pour un nombre de tours du rotor de 1900 tours/min et différents débits.

*a*) débit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min
*b*) „ : 0,86 „ „
*c*) „ : 1,38 „ „
*d*) „ : 2,5 „ „
*e*) „ : 3,5 „ „
*f*) „ : 5,0 „ „

Fig. 5. — Distribution d'après la grosseur des bulles d'air pour un nombre de tours du rotor de 2150 tours/min et différents débits.

*a*) débit : 0,56 $dm^3/dm^3$, min
*b*) „ : 0,86 „ „
*c*) „ : 1,38 „ „
*d*) „ : 2,5 „ „
*e*) „ : 3,5 „ „
*f*) „ : 5,0 „ „

Fig. 6. — Variation du coefficient de la vitesse de flottation des différentes classes granulométriques, ainsi que du matériel tout entier, en fonction du débit d'air, dans les conditions d'un nombre de tours du rotor de 1600 tours/min.

Fig. 7. — Variation du coefficient de la vitesse de flottation des différentes classes granulométriques, ainsi que du matériel tout entier, en fonction du débit d'air, dans les conditions d'un nombre de tours du rotor de 1900 tours/min.

Fig. 8. — Variation du coefficient de la vitesse de flottation des différentes classes granulométriques, ainsi que du matériel tout entier, en fonction du débit d'air, dans les conditions d'un nombre de tours du rotor de 2150 tours/min.

Fig. 9. — Courbes de préparation $m = f_1(v)$ et $c = f_2(v)$ correspondant à des conditions d'aération différentes.

## BIBLIOGRAFIE

1. I. HUBER PANU, C. PANDELESCU, St. cerc. metalurg., **VII**, *2*, 189—218 (1962).
2. И. А. КАКОВСКИЙ, А. Н. ГРЕБНЕВ, Е. И. СИЛИНА, Цветные металлы, *8*, 7—17 (1961).
3. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, St. cerc. metalurg., **VI**, *1*, 67—83 (1961).
4. I. HUBER PANU, Comunicările Academiei R.P.R., **VI**, *1*, 115—122 (1956).
5. A. M. GAUDIN, Flotation. Ed. Mc. Graw-Hill, New York, 1957, 351.

# CINETICA DE DESULFURARE A CĂRBUNILOR ENERGETICI

DE

V. CÎNDEA MUNTEAN

Procesul de desulfurare a cărbunilor, în special a celor cocsificabili, a fost mult şi multilateral studiat [1], [2], [3]. Acest lucru este explicabil, dată fiind marea importanţă a problemei sulfului în siderurgie. În ceea ce priveşte cinetica de desulfurare a cărbunilor există puţine lucrări, dintre care mai toate au avut drept scop cinetica de reacţie (respectiv desulfurare) dintre $FeS_2$ sau FeS şi diverşi agenţi desulfuranţi (CO, $NH_3$, $H_2$, $CH_2$, $O_2$ etc.) [4].

În lucrările noastre s-a studiat cinetica de desulfurare a cărbunilor PALV în strat fix, agentul desulfurant fiind format dintr-un amestec abur : aer.

Schema instalaţiei utilizate în experienţele de desulfurare este redată în figura 1. Descrierea detaliată a instalaţiei este dată în lucrarea [5].

Condiţiile în care s-au executat experienţele de cinetică sînt :

*a*) Temperatura de reacţie — 380°C ± 5°C;
*b*) Timpul de reacţie — pînă la 30 min;
*c*) Raportul abur : aer : 85% abur + 15% aer (gravimetric);
*d*) Debitul de aer (la °C şi 760 mm colHg) — 27 l/h;
*e*) Granulaţia cărbunilor : 0—1 mm.

Scopul urmărit de noi în lucrare a fost verificarea, în cazul cărbunilor, a cineticii de desulfurare (de reacţie) dintre $FeS_2$ pură şi $O_2$, studiată de alţi autori [4]. Într-adevăr, în cărbuni, pirita reprezintă circa 1—1,5% (de obicei jumătate din conţinutul total de sulf a cărbunilor), fiind înconjurată de o masă imensă de material organic (masa cărbunoasă) a cărei prezenţă ar putea avea influenţă asupra cineticii de oxidare a piritei.

Este cunoscut faptul că oxidarea piritei pure cu $O_2$ este un proces topochimic, în care frontul de reacţie se deplasează de la suprafaţa particulei spre interiorul ei cu o viteză constantă $\lambda$ mm/s, pornind de la aşanumitele „centre de reacţie" de pe suprafaţa solidului (aflate în general

la colțuri, muchii, defecte locale ale cristalului etc.) [4], [6], [7]. Schema de dezvoltare a reacțiilor topochimice este redată în figura 2.

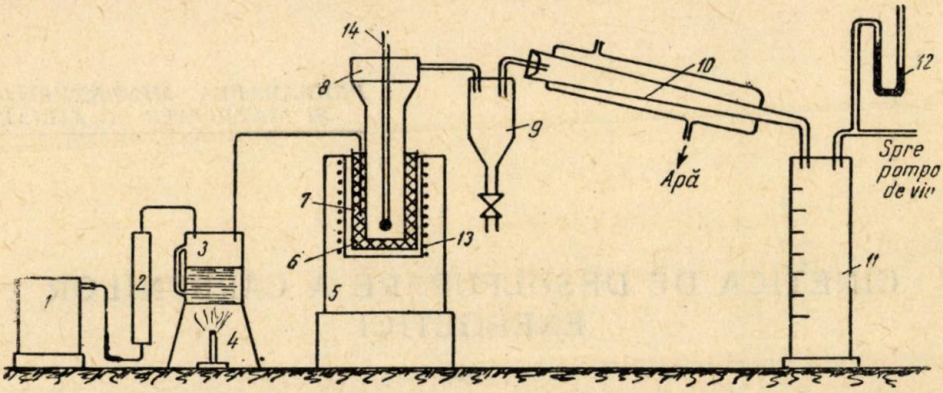



Fig. 1. — Instalația utilizată pentru studiul cineticii de desulfurare a cărbunilor.

*1* — suflător de aer; *2* — rotametru; *3* — generator de abur; *4* — bec Bunsen; *5* — cuptor Koppers; *6* — retortă; *7* — bae azotit-azotat; *8* — bombă pentru desulfurare; *9* — degudronator; *10* — refrigerent; *11* — vas pentru măsurarea aburului condensat; *12* — manometru; *13* — rezistențe de încălzire; *14* — termometru.

În procesele topochimice se pot deosebi trei perioade principale:

*a*) perioada inițială;

*b*) perioada maximului vitezei de reacție;

*c*) perioada finală.

În cadrul perioadei inițiale se întîlnesc mai frecvent două cazuri.

1. Cînd centrele de reacție preexistă și se dezvoltă în timpul reacției. În acest caz, viteza de reacție este definită de relația

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K'_{t^2} \times t^2. \qquad (1)$$

Deci, în cazul preexistenței centrelor de reacție, viteza reacției topochimice pentru perioada inițială este proporțională cu pătratul timpului.

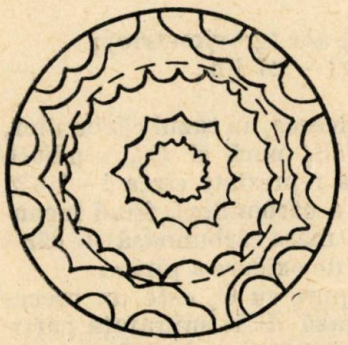


Fig. 2. — Schema de dezvoltare a reacțiilor topochimice.

2. Cînd centrele de reacție se formează și se dezvoltă în timpul reacției. În acest caz, viteza reacției topochimice este definită de relația

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K'_{t^3} \times t^3. \qquad (2)$$

Deci, în cazul apariției și dezvoltării centrelor de reacție în decursul procesului, viteza de reacție este proporțională cu cubul timpului.

În perioada finală, indiferent dacă centrele de reacție preexistă sau apar și se dezvoltă în decursul procesului, viteza de reacție este dată de relația

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K'_{(t_f - t)} \times (t_f - t)^2, \tag{3}$$

deci este proporțională cu pătratul diferenței dintre timpul final și timpul curent dat.

În formulele de mai sus $d\varepsilon/dt$ este viteza de reacție în unități relative, $K'_{t^3}$, $K'_{t^2}$ și $K'_{(t_f - t)}$ sînt constante, $t_f$—durata totală a reacției iar $t$ — timpul curent dat.

Oxidarea piritei pure, după datele din literatură [4], este un proces topochimic în care centrele de reacție se formează și se dezvoltă în timpul reacției. Întrucît pirita din cărbuni este atacată de oxigen în prezența unei imense mase reducătoare — carbonul — era posibil ca în aceste condiții centrele de reacție să preexiste, cu atît mai mult cu cît, în condițiile experiențelor efectuate, cărbunele era adus la temperatura de reacție într-un mediu de vapori de apă, care puteau da și ei naștere la centre de reacție preexistente, conform reacției [8]

$$2FeS_2 + 3H_2O \rightarrow 1/2S_2 + Fe_2O_3 + 3H_2S. \tag{4}$$

Prin analiza probelor de cărbuni cît și a gazelor efluente, s-a determinat gradul de desulfurare, $\Delta S$, definit prin relația

$$\Delta S = \frac{S_t^{anh}\,(inițial) - S_t^{anh}\,(final)}{S_t^{anh}\,(inițial)} \times 100.$$

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1 și figura 3.

*Tabela 1*

**Dependența gradului de desulfurare, $\Delta S$, funcție de timp, $t$, la temperatura de reacție 380°C**

| Nr. crt. | $t$ min | $\Delta S$ % grav | Nr. crt. | $t$ min | $\Delta S$ % grav | Nr. crt. | $t$ min | $\Delta S$ % grav | Nr. crt. | $t$ min | $\Delta S$ % grav |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 8 | 8 | 24,50 | 16 | 16 | 34,55 | 24 | 24 | 37,35 |
| 1 | 1 | 1,42 | 9 | 9 | 26,00 | 17 | 17 | 35,25 | 25 | 25 | 37,45 |
| 2 | 2 | 2,42 | 10 | 10 | 27,55 | 18 | 18 | 35,85 | 26 | 26 | 37,55 |
| 3 | 3 | 3,00 | | | | | | | | | |
| 4 | 4 | 5,00 | 11 | 11 | 29,00 | 19 | 19 | 36,35 | 27 | 27 | 37,65 |
| 5 | 5 | 9,50 | 12 | 12 | 30,33 | 20 | 20 | 36,65 | 28 | 28 | 37,75 |
| 6 | 6 | 18,50 | 13 | 13 | 31,56 | 21 | 21 | 36,85 | 29 | 29 | 37,85 |
| 7 | 7 | 22,50 | 14 | 14 | 32,75 | 22 | 22 | 37,05 | 30 | 30 | 37,95 |
| | | | 15 | 15 | 33,75 | 23 | 23 | 37,25 | | | |

Prin metodele diferențierii grafice, s-a obținut viteza de desulfurare $\frac{d\Delta S}{dt}$, ale cărei valori sînt redate în tabela 2 și figura 4.

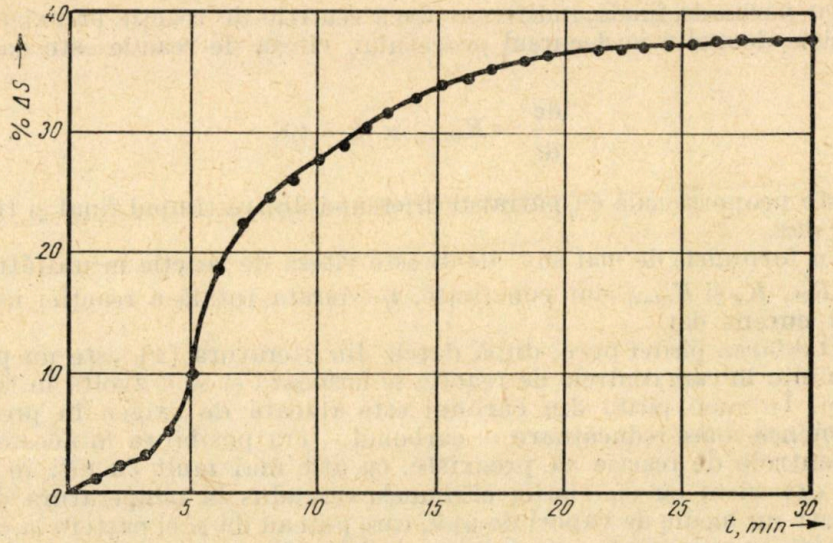



Fig. 3. — Curba integrală de desulfurare. Dependența gradului de desulfurare, $\Delta S$, funcție de timp, $t$.

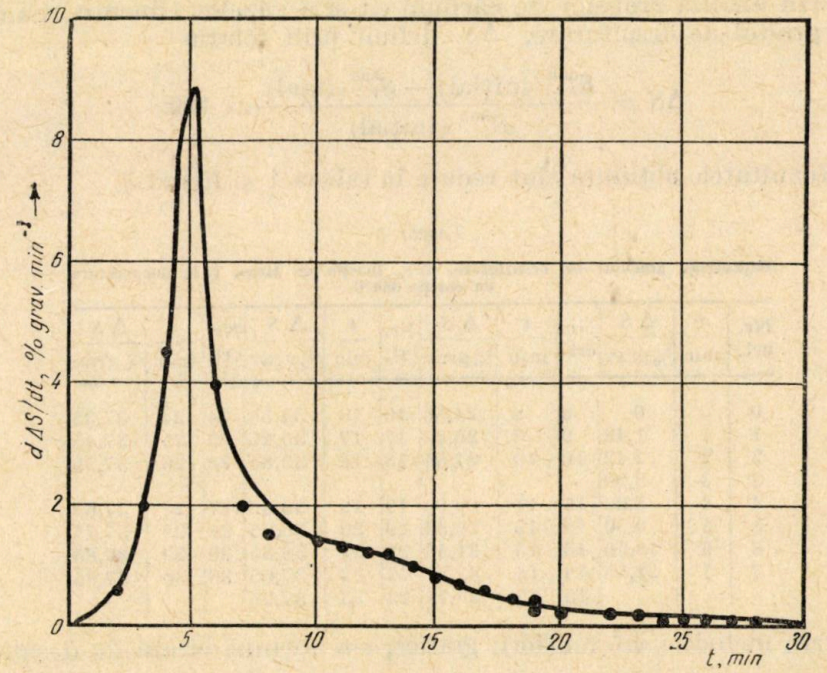



Fig. 4. — Curba diferențială de desulfurare. Dependența vitezei instantanee de desulfrare, $\frac{d\ \Delta S}{dt}$ funcție de timp, $t$.

Din datele experimentale inserate în tabela 2 se poate stabili caracterul centrelor de reacție prin calcularea constantei vitezei de reacție. Calculele respective sînt redate în tabela 3.

*Tabela 2*

**Dependența vitezei de desulfurare $\frac{d\Delta S}{dt}$, funcție de timp, la temperatura de reacție 380°C**

| $t$ | $\frac{d\Delta S}{dt}$ | $t$ | $\frac{d\Delta S}{dt}$ | $t$ | $\frac{d\Delta S}{dt}$ | $t$ | $\frac{d\Delta S}{dt}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| min | % min$^{-1}$ | min | % min$^{-1}$ | min | % min$^{-1}$ | min | % min$^{-1}$ |
| 0 | 0 | 8 | 1,50 | 16 | 0,70 | 24 | 0,10 |
| 1 | 1,00 | 9 | 1,55 | 17 | 0,60 | 25 | 0,10 |
| 2 | 0,58 | 10 | 1,45 | 18 | 0,50 | 26 | 0,10 |
| 3 | 2,00 | 11 | 1,33 | 19 | 0,30 | 27 | 0,10 |
| 4 | 4,50 | 12 | 1,23 | 20 | 0,20 | 28 | 0,10 |
| 5 | 9,00 | 13 | 1,19 | 21 | 0,20 | 29 | 0,10 |
| 6 | 4,00 | 14 | 1,00 | 22 | 0,20 | 30 | 0,10 |
| 7 | 2,00 | 15 | 0,80 | 23 | 0,20 | | |

Datele din tabela 3 arată concludent că reacția topochimică de oxidare a piritei din cărbuni, cu amestec oxidant abur-aer, este de tipul în care centrele de reacție apar în decursul procesului (similar ca la oxidarea

*Tabela 3*

**Calculul constantei vitezei de reacție, pentru perioada inițială la temperatura de 380°C**

| Timp | Viteza de reacție | Constanta vitezei de reacție | | Valoarea medie a constantei |
|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\frac{d\Delta S}{dt}$ | $K'_{t^2}$ | $K'_{t^3}$ | $K'_{med}$ |
| min | % min$^{-1}$ | % min$^{-3}$ | % min$^{-4}$ | % min$^{-4}$ |
| 1 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | |
| 2 | 0,58 | 0,145 | 0,073 | |
| 3 | 2,00 | 0,334 | 0,072 | |
| 4 | 4,50 | 0,281 | 0,070 | $K'_{t^3} = 0,072$ |
| 5 | 9,00 | 0,360 | 0,072 | |
| 6 | 4,00 | 0,110 | 0,019 | |
| 7 | 2,00 | 0,041 | 0,006 | |

piritei pure) de oxidare, deoarece $K'_{t^3}$ se menține constant, iar $K'_{t^2}$ este variabil.

De aici, se poate trage concluzia că viteza de oxidare a piritei din cărbuni nu este influențată de imensa masă cărbunoasă care o înconjoară. De asemenea, vaporii de apă nu dau naștere centrelor preexistente de oxidare a piritei din cărbuni.

În perioada finală a procesului de oxidare, viteza de desulfurare este dată de relația (3). Punctele de pe curbă, situate în imediata apropiere a

maximului vitezei de reacție, cît și cele situate spre capătul curbei, nu vor reflecta această relație, primele din cauza formării în timp a frontului unic de reacție, iar ultimele datorită valorilor foarte mici ale vitezei și respectiv erorilor mari de care pot fi afectate. Rezultatele calculelor sînt redate în tabela 4.

*Tabela 4*

**Calculul constantei vitezei de reacție pentru perioada finală**

| Timp | Viteza de reacție | Constanta vitezei de reacție | Valoarea medie a constantei |
|---|---|---|---|
| $t$, min | $d\Delta S/dt$, % $min^{-1}$ | $K'_{(tf-t)}$, % $min^{-3}$ | $K'$ mediu, % $min^{-3}$ |
| 7 | 2,00 | 0,039 | |
| 8 | 1,50 | 0,031 | |
| 9 | 1,55 | 0,0035 | |
| 10 | 1,45 | 0,0036 | |
| 11 | 1,33 | 0,0036 | $K'_{(tf-t)} = 0{,}0036$ |
| 12 | 1,23 | 0,0038 | |
| 13 | 1,19 | 0,0040 | |
| 14 | 1,00 | 0,0039 | |
| 15 | 0,85 | 0,0036 | Observații: |
| 16 | 0,70 | 0,0036 | — temperatura de |
| 17 | 0,60 | 0,0035 | reacție 380°C |
| 18 | 0,50 | 0,0034 | — $t_f = 30$ minute |
| 19 | 0,30 | 0,0025 | |
| 20 | 0,20 | 0,0020 | |

Într-o serie de experiențe, efectuate fără scopul expres de studiere a cineticii desulfurării, s-a urmărit dependența *vitezei medii* de desulfurare cu amestec abur-aer funcție de timp [5]. Datele obținute sînt redate în tabela 5 și figura 5.

După cum se vede din figura 5, ale cărei puncte au fost calculate după formula

$$\frac{d\,\Delta S_t^m}{dt} = \frac{S_{t(I)}^{anh} - S_{t(II)}^{anh}}{t_{(II)} - t_{(I)}} \times 100,$$

unde $S_{t(I)}^{anh}$, $S_{t(II)}^{anh}$ — reprezintă conținutul de sulf al semicocsului, după tratament oxidant timp de $t_I$, respectiv $t_{II}$, %, iar $t_{(I)}$, $t_{(II)}$ timpul de reacție, în minute, maximumul *vitezei medii* de desulfurare corespunde timpului de 7 minute, pe cînd în experiențele de cinetică maximumul *vitezei instantanee* de desulfurare corespunde timpului de 5 minute.

Dn datele din tabela 5 se vede că desulfurarea masivă (de la 2,62% la 1,79%) a cărbunelui, este însoțită de scăderea aproape la jumătate a materiilor volatile (de la 42,66% la 22,59%). În continuare, unei scăderi mici a coținutului de sulf îi corespunde o scădere mică a conținutului de materii volatile sau cu alte cuvinte o viteză mare de desulfurare este însoțită de o viteză mare de degazare (descompunere a masei organice a

cărbunelui). Acest lucru este general, el manifestîndu-se pregnant și în cazul desulfurării în strat fluidizat [9].

Datele experimentale, obținute la oxidarea piritei din cărbuni cu agent oxidant abur-aer, arată, atît în perioada finală cît și în cea inițială,

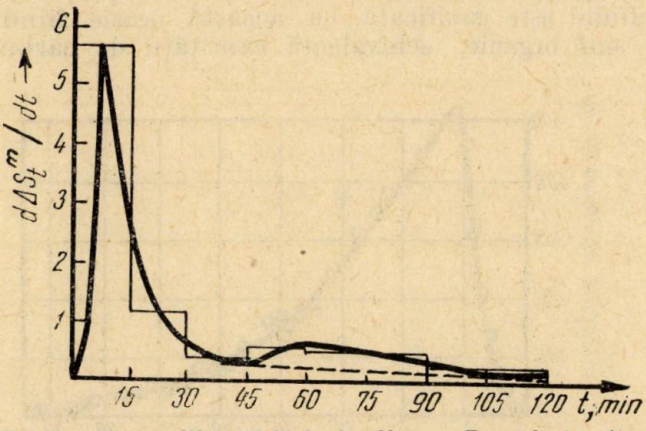



Fig. 5. — Curba diferențială de desulfurare. Dependența vitezei medii de desulfurare $d\Delta S_t^m/dt$, funcție de timp, $t$.

o mare similitudine cu oxidarea granulelor de pirită pură. Pentru a ilustra și mai bine acest fapt, redăm mai jos curba vitezei de oxidare a piritei pure, luată din literatură [4].

*Tabela 5*

**Variația caracteristicilor semicocsului desulfurat, funcție de timpul de reacție**

| Nr. crt. | Experiența | Timp de reacție | Temperatura de reacție | Caracteristicile semicocsului desulfurat | | | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | U.M. | minute | °C | $A^{anh.}$ | $V^{anh.}$ | $S_t^{anh.}$ | |
| 1 | Cărbune inițial PALU | | | 8,13 | 42,66 | 2,61 | |
| 2 | A—101 | 15 | 379 | 9,38 | 22,59 | 1,79 | –Raportul abur : |
| 3 | A— 93 | 30 | 380 | 9,80 | 22,53 | 1,61 | aer = 85% a- |
| 4 | A— 98 | 45 | 382 | 10,31 | 21,78 | 1,56 | bur + 15 % aer |
| 5 | A— 85 | 60 | 383 | 10,50 | — | 1,48 | (gravimetric) |
| 6 | A— 99 | 90 | 380 | 11,39 | — | 1,35 | |
| 7 | A— 96 | 120 | 378 | 12,74 | — | 1,29 | |

Mecanismul de reacție discutat mai sus explică numai îndepărtarea sulfului piritic din cărbuni (deoarece amestecurile oxidante atacă numai forma de sulf piritic). Analizele formelor de sulf arată însă că este afectat și sulful organic.

Acest lucru poate fi explicat prin mai multe căi și anume :

*a*) Pînă la 300°C o parte a sulfului organic este eliminat sub formă de $H_2S$.

Acest sulf este legat de carbon sub formele

$$\equiv C - SH\,;\ \equiv C-S-S-C\equiv\,;\ = CH-S-CH = \quad [10].$$

*b*) În reacția de desulfurare cu agenți oxidanți, o parte din masa organică a sulfului este gazificată, cu această ocazie fiind îndepărtată o parte de sulf organic, echivalentă cantității de cărbune gazificat.

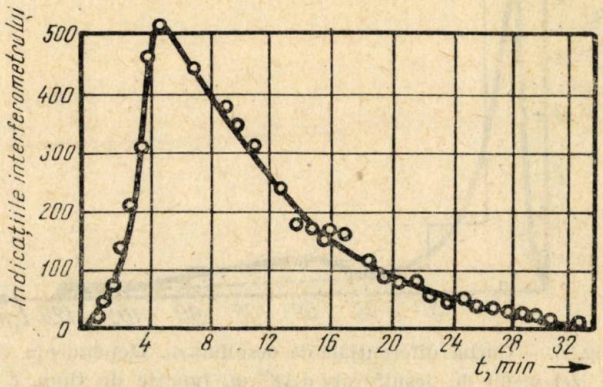



Fig. 6. — Curba diferențială de desulfurare. Dependența vitezei instantanee de desulfurare, în unități convenționale (indicațiile interferometrului) funcție de timp, *t*.

*c*) După cum au arătat cercetările recente, îndepărtarea sulfului piritic din cărbuni ușurează mult degazarea sulfului organic [4], [11]. Astfel, prin desulfurarea cu agent oxidant, concomitent cu îndepărtarea sulfului piritic, se îndepărtează și o parte din sulful organic.

## CONCLUZII

1. Procesul de oxidare a piritei din cărbuni este similar cu procesul de oxidare a piritei pure, în cazul straturilor subțiri de cărbune (în cazul experiențelor noastre, grosimea stratului de cărbuni a fost de 1,5—2 cm).
2. Aburul singur, în lipsa completă de aer, nu creează centre de reacție, la temperaturi pînă la 400°C.
3. Viteza de desulfurare cu amestec oxidant este în strînsă legătură cu procesul de degazare al cărbunelui.
4. S-au calculat valorile constantelor vitezelor de reacție ale transformărilor topochimice ale piritei din cărbuni, pentru perioada inițială și finală.
5. S-au arătat căile prin care, la îndepărtarea sulfului piritic cu amestec oxidant abur-aer, are loc și o îndepărtare a sulfului organic de cărbuni.

*Primită la redacție la data de 10 martie 1963*

## КИНЕТИКА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ


### РЕЗЮМЕ

В работе исследуется кинетика окисления угольного пирита (кинетика десульфурации) в сравнении с кинетикой окисления чистого пирита окислительной паровоздушной смесью. Установлено большое сходство между механизмом окисления чистого и угольного пирита. Показано, что скорость выделения серы из угля находится в тесной связи со скоростью дегазации углей; это доказывает, что термическое разложение углей создает необходимые условия для хорошей десульфурации.


### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка, использованная для исследования кинетики десульфурации углей. *1*, воздуходувка; *2*, ротаметр; *3*, парогенератор; *4*, горелка Бунзена; *5*, печь Копперса; *6*, реторта; *7*, нитрит — нитратная баня; *8*, бомба для десульфурации; *9*, дегудронатор; *10*, холодильник; *11*, сосуд для измерения сгущенного пара; *12*, манометр; *13*, нагревательные сопротивления; *14*, термометр.

Рис. 2. — Схема развития топохимических реакций.

Рис. 3. — Интегральная кривая десульфурации. Зависимость степени десульфурации, $\Delta S$, от времени $t$.

Рис. 4. — Дифференциальная кривая десульфурации. Зависимость мгновенной скорости десульфурации, $\frac{d\Delta S}{dt}$ от времени $t$.

Рис. 5. — Дифференциальная кривая десульфурации. Зависимость средней скорости десульфурации, $\frac{d\Delta S_t^m}{dt}$ от времени $t$.

Рис. 6. — Дифференциальная кривая десульфурации. Зависимость мгновенной скорости десульфурации, в условных единицах (показания интерферометра), от времени $t$.

## LA CINÉTIQUE DE DÉSULFURATION DES CHARBONS ÉNERGÉTIQUES


### RÉSUMÉ

L'auteur étudie la cinétique d'oxydation de la pyrite des charbons (cinétique de désulfuration) qu'il compare à la cinétique d'oxydation de la pyrite pure par un mélange oxydant vapeur-air. Il trouve une grande similitude entre le mécanisme d'oxydation de la pyrite pure et de la pyrite des charbons. Il montre que la vitesse d'élimination du soufre des charbons se rattache étroitement à la vitesse de dégazage des charbons, ce qui démontre que la décomposition thermique des charbons crée les conditions nécessaires à une bonne désulfuration.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation utilisée pour l'étude de la cinétique de désulfuration des charbons : *1*, soufflerie d'air ; *2*, rotamètre ; *3*, générateur de vapeur ; *4*, bec Bunsen ; *5*, four de Koppers ; *6*, cornue ; *7*, bac d'azotite-azotate ; *8*, bombe de désulfuration ; *9*, dégoudronneur ; *10*, réfrigérant ; *11*, récipient pour mesurer la vapeur condensée ; *12*, manomètre ; *13*, résistance de chauffage ; *14*, thermomètre.

Fig. 2. — Schéma de développement des réactions topochimiques.

Fig. 3. — Courbe intégrale de désulfuration. Dépendance du degré de désulfuration, $\Delta S$, en fonction du temps, $t$.

Fig. 4. — Courbe différentielle de désulfuration. La dépendance de la vitesse instantanée de désulfuration, $\frac{d\Delta S}{dt}$, en fonction du temps, $t$.

Fig. 5. — Courbe différentielle de désulfuration. La dépendance de la vitesse moyenne de désulfuration $\frac{d\Delta S_t^m}{dt}$, en fonction du temps, $t$.

Fig. 6. — Courbe différentielle de désulfuration. La dépendance de la vitesse instantanée de désulfuration, en unités conventionnelles (les indications de l'interféromètre), en fonction du temps, $t$.

## BIBLIOGRAFIE


1. И. С. Гурарий, *Обессеривание кокса*. Укр. Хим. Журнал., **6**, *2*, 49—83 (1931).
2. R. D. Snow, *Convertion of cool sulphur to volatile sulphur compounds during carbonisation in streem of gases*. Ind. Eng. chem., *24*, 903—909 (1932).
3. * * * Patent german D.R.P. nr. *638.055* din 8 nov. 1936, Firma Carl Still G.m.b.H.
4. А. З. Журовский, *Сера каменных углей*. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1960.
5. I. Blum, V. Cîndea, *Desulfurarea cărbunilor la temperaturi joase cu agent oxidant gazos. Nota I. Incercări de desulfurare a unor cărbuni din Valea Jiului în strat fix prin metoda oxidării*. St. cerc. energ., *2*, 325 (1961).
6. M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*. Berlin, 1939.
7. О. М. Тодес, *Кинетика топохимических реакций*. Журн. экспер. теорет. физики, **XII**, *1—2* (1942).
8. M. N. Filipescu, E. Manisor, S. Repanovici, Studii tehnice şi economice, seria B, Chimie, *39*, Bucureşti, 1954.
9. V. Cîndea, *Studiul cineticii de degazare a cărbunilor*. St. cerc. metalurg., **VII**, *2* (1963).
10. A. Lissner, Brennstoff-Chemie, *16*, 101—107 (1935).
11. А. З. Кулишенко, К. П. Медведев, *Использование радиоизотопа 35 в исследовании процесса обессеривания углей*. Кокс и Химия, *7*, 5—10 (1960).

# CERCETĂRI PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA CONSTRUCȚIEI ȘI COMPOZIȚIEI DOPURILOR DE TURNARE

DE

V. COVACEVICI

Dopul este piesa cea mai însemnată de la închizătorul căldării de turnat oțel. Comportarea dopului influențează hotărîtor operația de turnare a oțelului.

Dopurile se deosebesc prin procedeul de fixare la bara închizătorului și prin compoziția lor chimică. R. H. Stone [1] menționa încă în 1930 existența a mai mult de 90 de variante ale procedeului de fixare la bara închizătorului și asamblare cu piesa de scurgere.

Variantele de fixare pot fi reduse însă la două sisteme principale : prin înșurubare sau cu bolț (fig. 1).

Între dopurile ce se fixează prin înșurubare și acelea ce se fixează cu bolț sînt cîteva deosebiri esențiale în ceea ce privește fabricarea și funcționarea lor.

Fabricarea dopurilor filetate prezintă unele dificultăți, menționate și în literatura de specialitate [2] ce nu apar la fabricarea celor cu bolț.

În exploatare însă, dopurile filetate sînt mult mai sigure decît cele cu bolț [2], [3]. În timp ce dopurile cu bolț nu feresc bara închizătorului de acțiunea oțelului lichid (mortarul cu care se astupă orificiul bolțului este spălat repede de oțelul fierbinte care topește bolțul și distruge astfel mijlocul cu care dopul este fixat la închizător [3]) cele filetate realizează acest lucru în cele mai bune condiții.

Acest avantaj a condus la utilizarea aproape exclusivă a dopurilor filetate la turnarea oțelului.

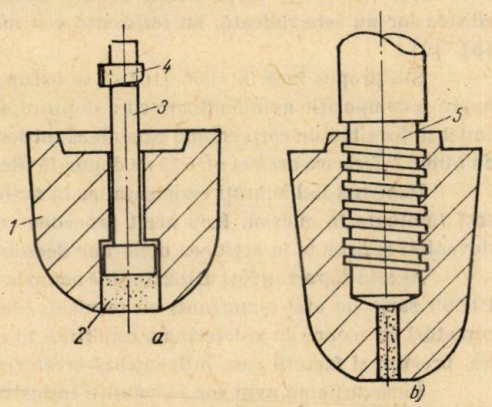



Fig. 1. — Dopul cu bolț (*a*) și filetat (*b*).
*1* — dopul propriu zis; *2* — mortar; *3* — bolț; *4* — pană; *5* — șurub de prindere.

Cu toate acestea şi dopurile filetate prezintă cîteva neajunsuri în exploatare menţionate de unii cercetători. Astfel I. S. Şvarţman [4] observă că dopurile filetate avînd partea inferioară sferică şi masivă ce se dilată diferit în comparaţie cu partea superioară tubulară, crapă în timpul turnării, mai ales la începutul acesteia şi la preîncălzirea lor împreună cu căldarea. El propune micşorarea părţii sferice atît de mult cît permite izolarea şurubului de prindere de acţiunea oţelului fierbinte. Dopurile cu bolţ nu au acest neajuns, deoarece datorită construcţiei lor se dilată uniform şi nu se creează în interiorul lor tensiuni care să conducă la crăpături. Alt cercetător, I. A. Obhovski [5] observă că la turnarea oţelului de transformator dopurile cu bolţ şi pană s-au dovedit mult mai sigure decît cele filetate. Utilizînd în acest caz dopuri ce se fixează cu bolţ accidentele aveau loc deobicei spre sfîrşitul operaţiei de turnare şi se datorau mai ales arderii orificiului căldării cu oxigen, în timp ce utilizînd dopuri filetate accidentele aveau loc chiar la începutul turnării şi conduceau la pierderi foarte însemnate de oţel. După părerea lui Obhovski accidentele s-au datorat în cazul dopurilor cu bolţ compoziţiei necorespunzătoare a mortarului refractar, introdus în orificiul bolţului. De aceea el cere ca în standardul sovietic să se prevadă şi dopul ce se fixează cu bolţ, care în condiţii deosebite de turnare s-a dovedit mai rezistent decît cel filetat. L. G. Ekholn [6] observa în 1945 că 95 % dintre atelierele din S.U.A. utilizau dopurile ce se fixează cu bolţ şi că orificiul acestora era umplut cu un amestec refractar a cărui caracteristică principală trebuie să fie, contracţie minimă la uscare şi încălzire.

Din cele de mai sus se desprinde concluzia că dopurile ce se fixează cu bolţ ar putea fi utilizate în condiţii mai avantajoase decît cele filetate numai în cazul cînd s-ar găsi o soluţie potrivită pentru a astupa orificiul bolţului. Prin soluţie potrivită se înţelege un mijloc care să asigure bolţul şi bara închizătorului împotriva acţiunii oţelului cel puţin în măsura în care acest lucru se realizează cu dopul filetat.

Singura soluţie utilizată în tehnica actuală este aceea de a astupa orificiul bolţului cu mortar. Deosebirea între numeroasele variante ale acestei soluţii [5], [6] etc. constă în compoziţia diferită a mortarului utilizat etc. Dar oricare ar fi compoziţia lui mortarul nu poate înlocui produsul refractar prelucrat în condiţiile de utilizare deosebit de grele existente la turnarea oţelului [2], [3]. Deşi se poate obţine un mortar care să nu reacţioneze cu dopul şi să aibă o refractaritate ridicată [5], este mult mai greu de a realiza îndesarea necesară a acestuia în orificiul bolţului cu scopul de a obţine o porozitate care să nu depăşească 15 %.

Or, s-a dovedit că produsele avînd o porozitate scăzută (max. 15 %), chiar dacă refractaritatea lor nu este ridicată, au rezistenţa cea mai bună la acţiunea de eroziune a oţelului [7], [8], [9].

S-a propus încă în 1956 [10] să se astupe orificiul bolţului cu un cep cilindric refractar avînd o compoziţie asemănătoare cu a dopului de şamotă. În timpul turnării dopul şi cepul se sudează formînd un corp comun care oferă mijlocului de fixare la bara închizătorului o protecţie cu nimic inferioară aceleia oferită de dopurile filetate (fig. 2).

Pentru a îmbunătăţi rezistenţa lor la acţiunea de coroziune a oţelului dopurile cu cep au fost îmbibate în gudron. Prin acest procedeu conţinutul lor de carbon a crescut pînă la 12 %, devenind rezistente la acţiunea oţelurilor deosebit de corosive cum ar fi cele manganoase.

Aceste dopuri au fost utilizate pînă acum la aproape 50 000 şarje (dintre care aproape 10 000 şarje de oţel manganos) cu rezultate deosebit de bune. În acelaşi timp s-au efectuat cercetări cu scopul de a determina condiţiile în care are loc sudura dintre cep şi dopul propriu-zis, precum şi factorii care influenţează creşterea conţinutului de carbon în timpul gudronării.

Încercările au avut loc în condiţii industriale. Dopurile folosite pentru încercări se arată în figura 3 şi au caracteristicile din tabela 1. Compoziţia oţelurilor cu care s-au efectuat încercările se arată în tabela 2. Temperatura oţelului în momentele deschiderii căldării şi sfîrşitul turnării a variat în limita 1 650—1 550°C în cazul oţelului carbon şi 1 500—1 400°C în cazul

oţelului manganos. Greutatea medie a şarjelor a fost de 4 t pentru oţelul carbon şi 3 t pentru oţelul manganos. Căldările folosite la turnarea oţelului carbon acid au fost căptuşite cu masă silicioasă ştampată şi întărită cu bioxid de carbon şi preîncălzite înaintea fiecărei turnări (fără

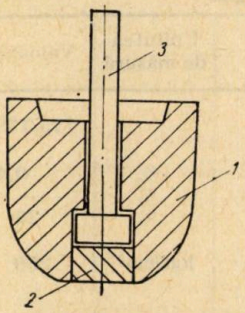



Fig. 2. — Dopul cu cep.
*1* — dopul propriu-zis; *2* — cepul; *3* — bolţul.

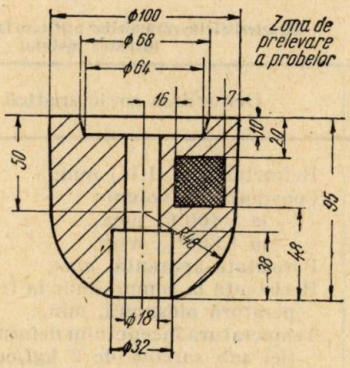



Fig. 3. — Dop de şamotă utilizat la încercări.

*Tabela 1*

**Caracteristicile principale ale dopurilor**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Conţinutul de trioxid de aluminiu ($Al_2O_3$) min | % | 38 |
| 2 | Refractaritatea I.P. min | % | 173 |
| 3 | Porozitatea | % | 18—23 |

*Tabela 2*

**Compoziţia oţelurilor**

| Nr. crt. | Marca oţelului | C | Mn | Si | P | S | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | U.M. | % | % | % | % | % | |
| 1 | O.T.C. | 0,3—0,45 | 0,5— 0,9 | 0,3—0,6 | max. 0,06 | max. 0,03 | OT50—55 A STAS 600—61 |
| 2 | O.T.M. | 1,0—1,4 | 11,5—14,5 | 0,5—1,0 | max. 0,1 | max. 0,06 | OTM 125—135 STAS 3718—53 |

închizător) la min. 800°C ; căldările folosite la turnarea oţelului manganos bazic au fost căptuşite cu cărămizi refractare de şamotă cu caracteristicile arătate în tabela 3, preîncălzite în acelaşi mod.

Oţelul carbon s-a turnat cu piesa de scurgere de şamotă prevăzute cu strat de electrocorindon iar cel manganos cu aceleaşi piese prevăzute cu bucşă de magnezită. Diametrul orificiului de scurgere era de 30 mm.

Numărul deschiderilor a variat în medie între 40 la oţelul carbon şi 30 la oţelul manganos. Variaţia duratei deschiderilor se arată în diagramele din figura 4.

*Tabela 3*

**Caracteristicile cărămizilor utilizate la căptuşirea căldărilor pentru turnarea oţelului manganos**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Refractaritate (I.P.) min. | | 173/175 |
| 2 | Constanţa de volum : | | |
| | — la 1 400°C, max. | % | 0,4 |
| | — la 1 360°C, max. | % | — |
| 3 | Porozitate aparentă, max. | % | 22 |
| 4 | Rezistenţa la compresiune la temperatură obişnuită, min. | kgf/cm² | 250 |
| 5 | Temperatura începutului deformaţiei sub sarcina de 2 kgf/cm², min. | °C | 1 400 |
| 6 | Densitate aparentă | g/cm³ | 2,05 |
| 7 | Rezistenţa la şoc termic, min. | cicluri | 15 |

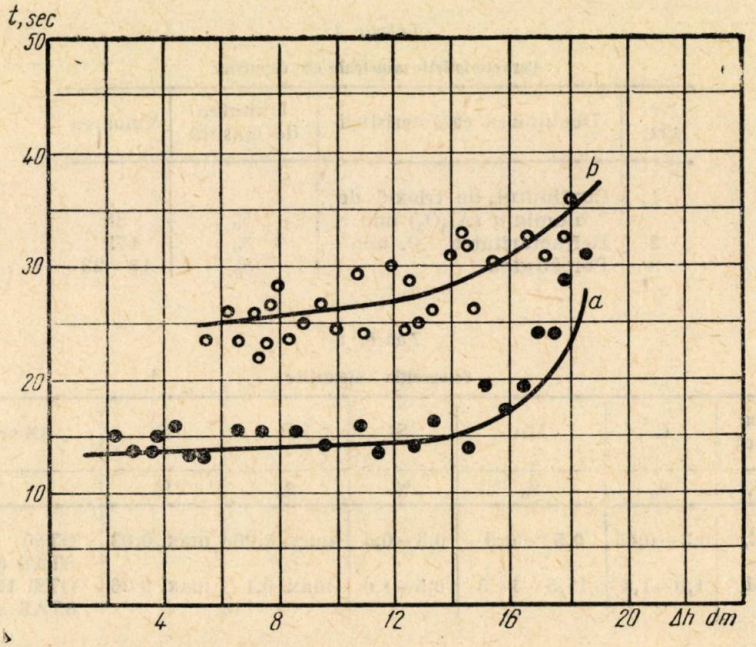



Fig. 4. — Variaţia duratei deschiderilor căldării : (*a*) oţel carbon ; (*b*) oţel manganos.

Adîncimea stratului sudat s-a măsurat pe suprafaţa mediană a dopului despicat, prin examinare macroscopică la o mărire de 10 x. Rostul dintre cep şi dop s-a măsurat prin diferenţa dintre diametrele orificiului bolţului şi cepului măsurate cu micrometrul.

Pentru a determina factorii ce influenţează adîncimea stratului sudat între dop şi cep s-au efectuat trei feluri de încercări.

Primul gen de încercări a urmărit determinarea influenţei mărimii rostului dintre dop şi cep. Cepurile utilizate au avut caracteristicile din tabela 4. Încercările s-au efectuat la turnarea

*Tabela 4*

**Caracteristicile cepurilor şi mortarului utilizate la încercările privind influenţa temperaturii oţelului şi a rostului dintre dop şi cep asupra sudurii dintre ele**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea | |
|---|---|---|---|---|
| | | | cep | mortar |
| 1 | Conţinutul de trioxid de aluminiu ($Al_2O_3$) | % | 30— 35 | 30— 32 |
| 2 | Refractaritatea I.P. | | 169—171 | 169—171 |
| 3 | Porozitatea | % | 15— 20 | — |
| 4 | Conţinut de degresant | % | — | 60 |
| 5 | Idem liant | % | — | 40 |
| 6 | Umiditate maximă | % | — | 4 |

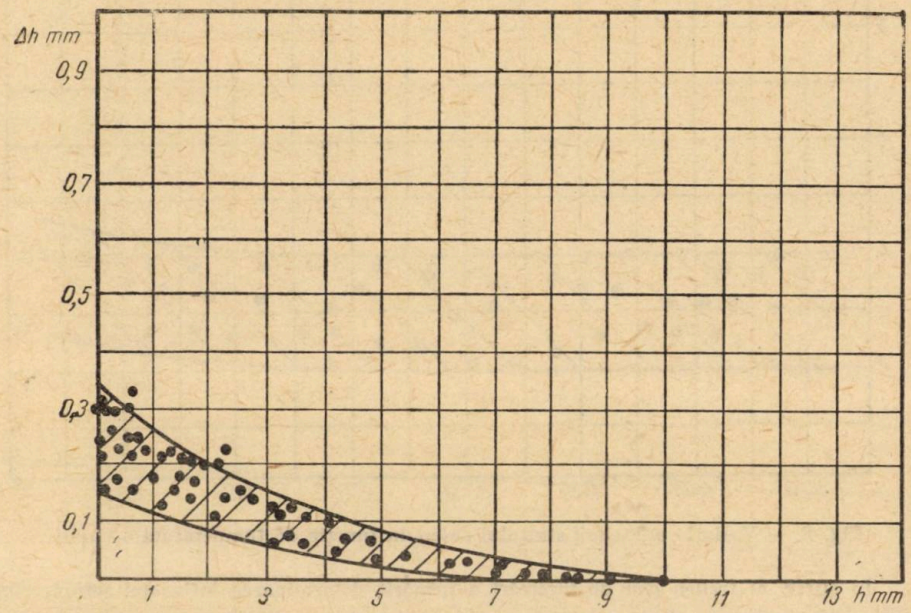



Fig. 5. — Variaţia adîncimii stratului sudat în funcţie de mărimea rostului dintre cep şi dop.

$\Delta h$ — mărimea rostului, $h$ — adîncimea stratului sudat.

oţelului carbon în limitele de temperatură 1 650—1 550°C. În cazurile cînd rostul dintre cep şi dop a fost mai mare de 0,2 mm s-a introdus în acestea un mortar a cărui compoziţie se arată în tabela 4. Rezultatul încercărilor se arată în diagrama din figura 5. Încercările au arătat că

mărimea rostului dintre dop şi cep este poate factorul cel mai însemnat nu numai în ceea ce priveşte adîncimea stratului sudat dar chiar reuşita turnării. S-a stabilit că atunci cînd introducerea cepului în orificiul bolţului din dop se face cu un rost mai mare de 0,2 mm nu numai că sudura dintre aceştia nu mai are loc dar cepul cade din lăcaşul său, ceea ce poate conduce la accidente de turnare. Rezultă din cele de mai sus regula practică de a introduce cepul în orificiul bolţului cu un rost minim fără mortar. În nici un caz rostul nu trebuie să depăşească 0,2 mm.

Al doilea gen de încercări a urmărit determinarea influenţei temperaturii oţelului. Dopurile utilizate au avut rostul dintre ele şi cepuri mai mici de 0,2 mm. Cepurile utilizate au avut caracteristicile din tabela 4.

S-a comparat adîncimea stratului sudat la dopurile ce s-au utilizat la turnarea oţelului carbon în limita de temperaturi 1 600—1 550°C şi la cele utilizate la turnarea oţelului manganos în limita de temperaturi 1 500—1 400°C. Rezultatul încercărilor se arată în diagrama din figura 6. Încercările au arătat că temperatura oţelului în limitele 1 650—1 400°C nu influenţează sensibil adîncimea stratului sudat (fig. 6).

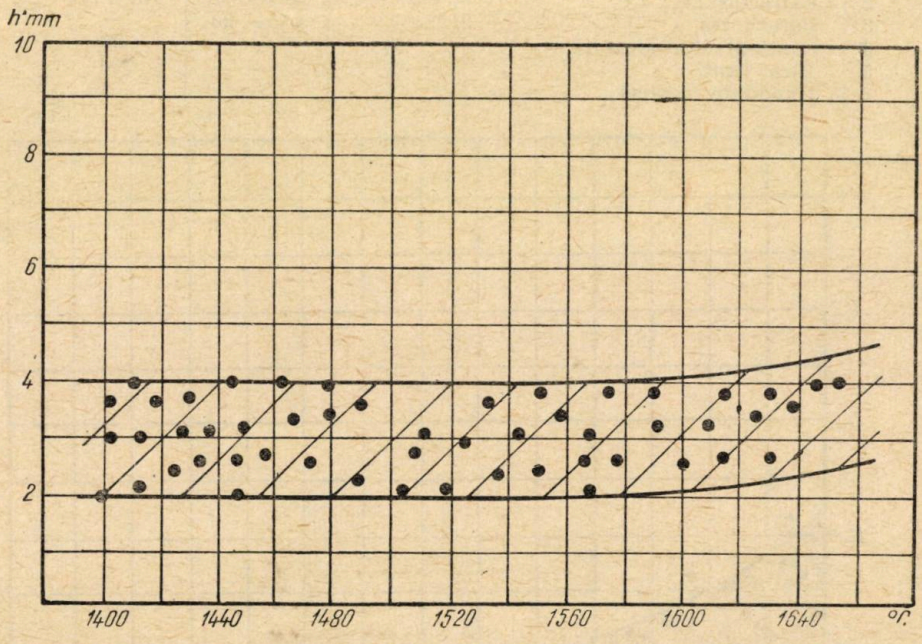



Fig. 6. — Variaţia adîncimii stratului sudat în funcţie de temperatura oţelului.

În sfîrşit al treilea gen de încercări a urmărit determinarea influenţei refractarităţii cepului. Încercările s-au efectuat la turnarea oţelului carbon în limita de temperaturi 1 650—1 500°C cu dopuri al căror rost dintre ele şi cepuri era mai mic de 0,2 mm. Cepurile utilizate au avut caracteristicile din tabela 5. Rezultatul încercărilor se arată în diagrama din figura 7. Încercările au arătat că refractaritatea cepului influenţează în mare măsură adîncimea stratului sudat. Explicaţia constă în aceea că cepurile cu o refractaritate mai scăzută se înmoaie la temperatura de turnare a oţelului şi se sudează mai uşor de pereţii orificiului bolţului din dop. În acelaşi timp se observă la aceste cepuri o oarecare expansiune, fenomen menţionat şi de alţi cercetători [7], [10].

Aşadar, încercările efectuate au arătat că în cazul cînd rostul dintre cep şi dop este mai mic de 0,2 mm, chiar dacă datorită refractarităţii lor ridicate nu are loc sudura între aceştia, turnarea decurge în cele mai bune condiţii. Cînd însă refractaritatea cepului este scăzută între acesta şi dop are loc o sudură care împiedică pătrunderea oţelului spre bolţ şi bara închizătorului.

*Tabela 5*

**Caracteristicile cepurilor utilizate la încercările privind influenţa refractarităţii acestora asupra sudurii dintre dop şi cep**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Conţinutul de trioxid aluminiu ($Al_2O_3$) | % | 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 |
| 2 | Refractaritatea I.P. | | 151 ; 154 ; 159 ; 165 ; 171 |
| 3 | Porozitatea | % | 15—20 |

Dopurile de şamot, chiar cele prevăzute cu cep în orificiul bolţului, nu pot fi utilizate la turnarea oţelurilor ce conţin o proporţie însemnată de oxid manganos în special şi oxid feros în general. Pentru a satisface aceste cazuri, dopurile trebuie să conţină carbon într-o proporţie însemnată. F. Herders şi S. Kienov [10] explică efectul carbonului prin aceea că incluziunile

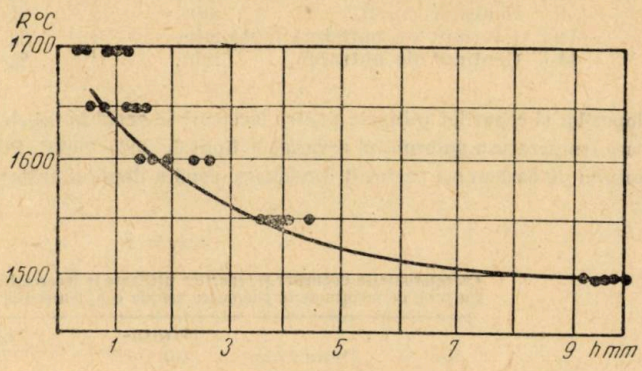



Fig. 7. — Adîncimea stratului sudat dintre dop şi cep în funcţie de refractaritatea celui din urmă.
*R* — refractaritatea cepului; *h* — adîncimea stratului sudat

de oxizi de mangan şi fier sînt reduse de acesta şi astfel materialul refractar al dopului este ferit de acţiunea lor. Utilizarea dopurilor de grafit este foarte răspîndită şi cei mai mulţi cercetători le preferă [2], [3], [6], [10]. Fabricarea dopurilor de grafit nu este însă simplă [11]; există însă procedee simple pentru a îmbogăţi cu carbon dopurile de şamotă. Un asemenea procedeu constă în fierberea acestora în gudron de cărbune (huilă). Acest procedeu este menţionat de F. Harders şi H. Grewe [11]; aceştia mai propun şi procedeul de îmbogăţire cu carbon a dopurilor de şamotă prin disocierea termică a oxidului şi bioxidului de carbon.

Pentru îmbogăţirea cu carbon a dopurilor de şamotă cu cep s-a utilizat procedeul de fierbere în gudron de cărbune. Se fierb în gudron de huilă deshidratat dopurile de şamot după ce bolţul şi cepul au fost introduse în orificiile lor. Caracteristicile gudronului utilizat în producţie şi pentru încercări se arată în tabela 6.

După fierbere dopurile conţineau în jur de 12% carbon, ceea ce poate fi socotit ca fiind mulţumitor; cele mai bune rezultate s-au obţinut chiar şi în cazul dopurilor de grafit cu cele ce conţineau 10—15% carbon [11].

S-au efectuat încercări pentru a determina factorii ce influenţează conţinutul de carbon din dopurile fierte. Prima serie de încercări a avut ca scop determinarea influenţei timpului de menţinere în gudron a dopurilor asupra conţinutului de carbon a acestora. Caracteristicile

*Tabela 6*

**Caracteristicile gudronului de huilă deshidratat utilizat**

| Nr. crt. | Caracteristicile | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Apa, max. | % | 1 |
| 2 | Densitatea relativă | $P_4^{20}$ | 1,15—1,25 |
| 3 | Cenuşă, max. | % | 0,2 |
| 4 | Carbon liber, max. | % | 15,0 |
| 5 | Slab alcalin | — | — |
| 6 | Distilare fracţionată | | |
| | 170—230°C | % | 6 —11 |
| | 230—270°C | % | 14—19 |
| | 270—350°C | % | 9—13 |
| 7 | Punctul de înmuiere al reziduului, min. | | 60 |
| 8 | Materii volatile, max. | % | 85 |
| 9 | Conţinut fenoli, min. | % | 0,5 |
| 10 | Conţinut de naftalină brută, min. | % | 5,0 |
| 11 | Conţinut de antracen, min. | % | 0,7 |

dopurilor şi cepurilor utilizate pentru încercări se arată în tabela 7. În timpul operaţiei de îmbibare temperatura gudronului a variat în limitele 200—250°C. Proba pentru determinarea conţinutului de carbon s-a prelevat din aceeaşi zonă a dopului arătată în figura 3. Determinarea s-a

*Tabela 7*

**Caracteristicile dopurilor şi cepurilor utilizate la încercările privind influenţa timpului de menţinere la gudronare asupra conţinutului de carbon al acestora**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea | |
|---|---|---|---|---|
| | | | dop | cep |
| 1 | Conţinutul de trioxid de aluminiu ($Al_2O_2$) | % | min. 38 | 30—35 |
| 2 | Refractaritatea I.P. | | min. 173 | 160—171 |
| 3 | Porozitatea | % | 18—23 | 15—20 |
| 4 | Granulaţia | mm | — | 1—3 |

efectuat la un aparat Ströhlein. Rezultatele încercărilor se arată în diagrama din figura 8. Acestea arată că există o limită de saturaţie a carbonului în dopurile de şamotă. Pînă la limita de saturaţie conţinutul de carbon depinde de timpul de menţinere. După ce această valoare a fost obţinută, o menţinere mai îndelungată nu mai conduce la creşterea conţinutului de carbon. Această constatare contrazice observaţiile lui F. Harders şi H. Grewe [11] potrivit cărora concentraţia de carbon depinde de timpul de menţinere. Trebuie menţionat însă faptul că aceste

observaţii se referă la procedeul de îmbibare cu carbon a dopurilor de şamotă prin disocierea termică a oxidului şi bioxidului de carbon din gaze.

A doua serie de încercări a avut ca scop determinarea influenţei porozităţii dopului de şamotă asupra concentraţiei de carbon din acesta. Înainte de a se fi efectuat aceste încercări

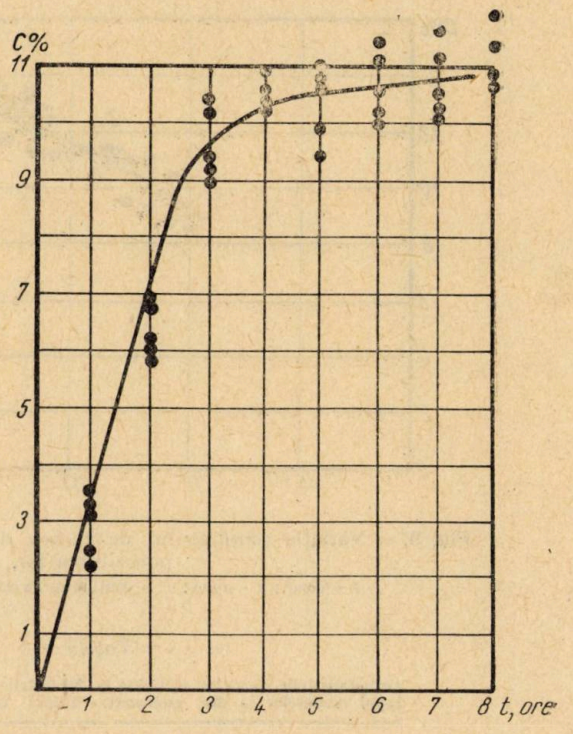



Fig. 8. — Variaţia conţinutului de carbon din dop în funcţie de timpul de îmbibare în gudron.
$C$ — conţinutul de carbon; $t$ — timpul de gudronare.

*Tabela 8*

**Caracteristicile cepurilor utilizate la încercările privind influenţa porozităţii produselor ce sînt gudronate asupra conţinutului lor de carbon**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Conţinutul de trioxid de aluminiu ($Al_2O_3$) | % | 30—35 |
| 2 | Refractaritatea I.P. | | 169—171 |
| 3 | Porozitatea | % | 10; 15; 20 |
| 4 | Granulaţia | mm | 1—3 |

s-a observat în multe cazuri că după îmbibarea în gudron aspectul dopului era foarte diferit de acela al cepului. Una din cauzele acestei diferenţieri putea fi porozitatea acestora. S-au folosit pentru încercări dopuri a căror proprietăţi sînt arătate în tabela 7. Caracteristicile cepurilor

utilizate sînt arătate în tabela 8. Temperatura gudronului a variat în limitele 200—250°C. Rezultatele încercărilor se arată în diagrama din figura 9.

Încercările arată că există o dependenţă între porozitatea cepurilor şi conţinutul lor de carbon. Pentru a exclude introducerea unor factori nedeterminaţi în problema ce s-a examinat

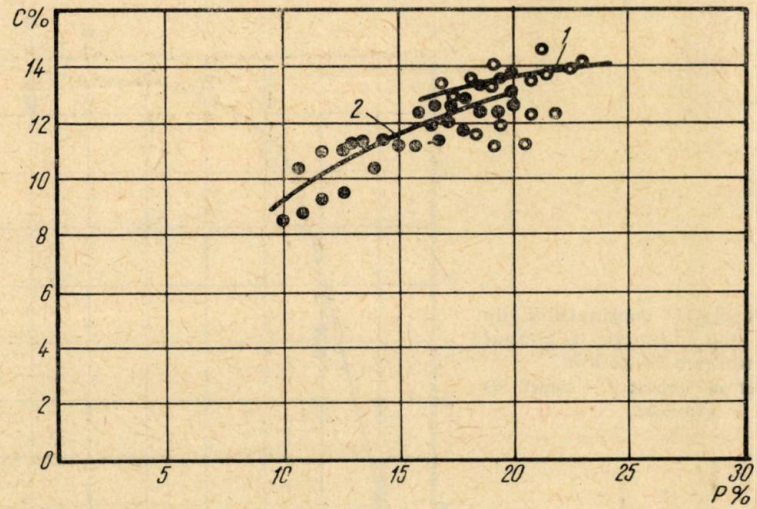



Fig. 9. — Variaţia conţinutului de carbon din dop şi cep în funcţie de porozitatea lor.

*1* — dopul; *2* — cepul; *C* — conţinutul de carbon; *P* — porozitatea.

*Tabela 9*

**Caracteristicile cepurilor utilizate la încercările privind influenţa granulaţiei produselor ce sînt gudronate asupra conţinutului lor de carbon**

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Unitatea de măsură | Valoarea |
|---|---|---|---|
| 1 | Conţinutul de trioxid de aluminiu ($Al_2O_3$) | % | 30—35 |
| 2 | Refractaritatea I.P. | | 169—171 |
| 3 | Porozitatea | % | 15 |
| 4 | Granulaţia | mm | 0,5—1,5; 1,5—2,5; 2,5—3,5 |

s-a comparat şi conţinutul de carbon al cepurilor şi dopurilor încercate simultan. În aceeaşi diagramă se arată porozitatea şi conţinutul de carbon al dopurilor. Şi această constatare contrazice observaţiile lui F. Harders şi Grewe [11] (se referă de asemenea la procedeul de îmbibare prin disocierea termică a gazelor) potrivit cărora nu există o dependenţă între porozitatea şi conţinutul de carbon al dopurilor de şamotă.

A treia serie de încercări a avut ca scop determinarea influenţei granulaţiei cepurilor asupra conţinutului lor de carbon. F. Harders şi H. Grewe [11] au observat că nu există carbon

în interiorul granulelor de şamotă ci numai în spaţiile dintre acestea, după operaţia de îmbibare. Încercările efectuate au avut şi scopul de a verifica aceste observaţii. Caracteristicile dopurilor utilizate la încercări se arată în tabela 7, iar ale cepurilor în tabela 9. Temperatura gudronului a variat în limitele 200—250°C. Timpul de menţinere a fost de 8 ore. Granulaţia s-a determinat la fabricarea cepurilor, prin procedeul de cernere. S-au utilizat fracţiunile arătate în diagramă. Rezultatele încercărilor se arată în diagrama din figura 10. Dacă se admite că la aceeaşi porozitate a cepurilor spaţiile dintre granulele de şamotă depind de mărimea acestora, se observă că încercările conduc la aceeaşi concluzie cu a autorilor menţionaţi. Aşadar, dopurile şi cepurile de şamotă cu granulaţie fină pot absorbi o cantitate mai însemnată de carbon decît acelea cu o granulaţie mai grosolană.

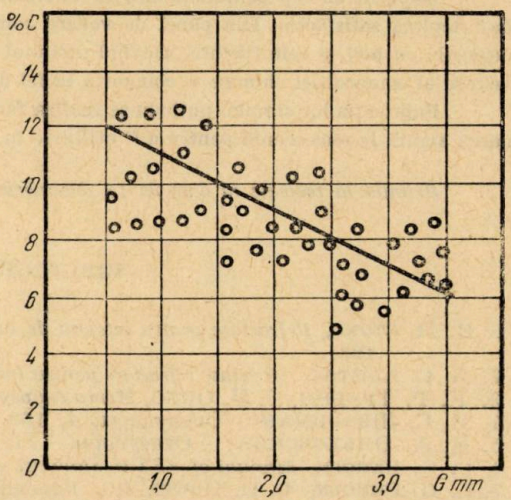



Fig. 10. — Variaţia conţinutului de carbon din cep după gudronare în funcţie de granulaţia acestuia.

*C* — conţinutul de carbon ; *G* — granulaţia cepului.

În sfîrşit încercările ce s-au efectuat pentru a determina influenţa temperaturii gudronului asupra conţinutului de carbon din dopurile îmbibate n-au condus la rezultate concludente. Dificultatea principală a constat în aceea că nu s-a putut delimita influenţa temperaturii de aceea a fluidităţii gudronului. Din observaţia unui mare număr de cazuri a rezultat că influenţa temperaturii gudronului se manifestă numai în legătură cu modificarea fluidităţii acestuia. S-a observat că deşi gudronarea se efectua la temperatura obişnuită (200—250°C), conţinutul de carbon al dopurilor era mai scăzut pe măsură ce gudronul era utilizat la mai multe operaţii. Din acest motiv practica gudronării pentru producţie pretinde prelungirea timpului de menţinere în măsura în care fluiditatea gudronului scade ca urmare a efectuării unui număr mai mare de operaţii.

## CONCLUZII

Deşi dopurile ce se fixează cu bolţ la bara închizătorului prezintă cîteva avantaje însemnate faţă de dopurile filetate, acestea sînt utilizate în cele mai multe oţelării din lume, deoarece asigură mai bine bara închizătorului împotriva acţiunii oţelului lichid. Dopurile cu cep, descrise în această lucrare păstrează avantajele dopurilor cu bolţ, asigurînd în acelaşi timp închizătorul împotriva acţiunii oţelului lichid cel puţin în măsura în care acest lucru este realizat de dopurile filetate.

În cazul turnării oţelurilor ce conţin cantităţi însemnate de oxizi de mangan sau fier, dopurile de şamotă nu corespund. În aceste cazuri se impune folosirea dopurilor de grafit. Deoarece fabricarea lor este dificilă şi scumpă, s-au aplicat unele procedee pentru sporirea conţinutului de carbon al dopurilor de şamotă. Un asemenea procedeu constă în fierberea lor în gudron de cărbune. Aplicarea acestui procedeu la îmbogăţirea în carbon a dopurilor cu cep a condus la rezultate interesante.

Încercările descrise în această lucrare au condus la concluzia că sudura dintre dop şi cep este cu atît mai adîncă cu cît rostul dintre ele este mai mic şi refractaritatea cepului mai scăzută. Încercările au mai arătat că timpul de menţinere în gudron nu influenţează conţinutul de carbon al dopurilor de şamot după ce o limită de saturaţie a fost obţinută; că dimpotrivă porozitatea şi granulaţia dopurilor prezintă o însemnătate deosebită din acest punct de vedere.

Dopurile cu cep gudronate au fost verificate prin turnarea a aproape 50 000 şarje şi au dat deplină satisfacţie. Din punct de vedere constructiv ele reprezintă un intermediar între dopurile cu bolţ şi cele filetate, neavînd niciunul din neajunsurile acestora. Din punctul de vedere al compoziţiei chimice se comportă la fel de bine ca dopurile grafitate.

Fabricaţia lor simplă, putîndu-se realiza fără nicio dificultate în ţara noastră, funcţionarea sigură le recomandă pentru a fi utilizate în toate oţelăriile noastre.

*Primită la redacţie la data de 15 decembrie 1962*

## BIBLIOGRAFIE

1. R. H. STONE, *Refractare pentru reţeaua de turnare a oţelului.* Blast Furnace Steel Plant 1931.
2. G. C. ARISTOV, *Produse refractare pentru turnarea oţelului.* I.D.T., Bucureşti, 1953.
3. К. Г. Трубин, Г. Н. Оикс, *Металлургии стали.* Металлургиздат, Москва, 1951.
4. И. С. Шварцманн, Огнеупоры, *4*, 169 (1957).
5. И. А. Ольховский, Огнеупоры, *11*, 520 (1957).
6. L. G. EKHOLN, *Manual of ASTM Standars on Refractary materials.* 1947.
7. L. G. EKHOLN, L. D. HOWER JR., Fonderie, *54*, 2100 (1950).
8. L. HOLM, F. HARDERS, S. KIENOV, *Feuerfestkunde.* Springer Verlag, Berlin, 1960.
9. M. CORBMAN, Fonderie, *54*, 2104 (1950).
10. V. COVACEVICI, Propunere de invenţie nr. *42.033*—1958.
11. F. HARDERS, H. GREWE, Stahl und Eisen, *15*, 21 iulie, 519 (1949).

# CÎTEVA DATE EXPERIMENTALE PRIVIND FOLOSIREA GAZULUI NATURAL LA REDUCEREA MINEREURILOR DE FIER

DE

M. ISPAS

Natura proceselor topochimice este deosebit de complexă, ele prezentînd multe posibilităţi de interpretare teoretică.

Reacţiile din furnal sînt tipice acestor feluri de procese.

În legătură cu necesitatea reducerii consumului de cocs, în ultima vreme s-a studiat folosirea gazului natural cu şi fără conversie în prezenţa sau absenţa aglomeratului autofondant.

Astfel în U.R.S.S. cercetările şi aplicaţiile pe scară industrială au avansat foarte mult. La uzinele siderurgice din sudul Uniunii Sovietice, ca urmare a utilizării gazului natural (la furnale cu aglomerat), consumul de cocs pe tonă de fontă s-a redus foarte mult. Se menţionează totuşi că pînă în prezent nu au fost realizate procese de elaborare a fontei în furnal cu utilizarea gazului natural supus conversiei [1].

În altă lucrare [2] se menţionează că în cazul aglomeratelor autofondate (fără a mai folosi gazul natural) consumul de cocs pe tona de fontă într-un furnal de 300 $m^3$ a fost sub 500 kg.

Precizările aduse în lucrările [1], [2] sînt foarte importante şi deschid perspective în ceea ce priveşte folosirea economică a gazului natural în furnale.

În două lucrări anterioare [3], [4] am arătat că gazul natural, fără a fi suferit vreun proces de conversie prealabilă, s-a remarcat prin eficienţa sa reducătoare.

Pentru interpretarea justă a celor de mai sus trebuie luate în seamă reacţiile endo- şi exoterme.

O serie de lucrări recente efectuate în laborator [2], [5], [6], deşi diferite din punctul de vedere al metodei folosite, întregesc consideraţiile [3], [4] privind folosirea gazului natural. Relaţia dintre curbele de reducere în funcţie de timp şi temperatură sînt comparabile. În acest sens prezentăm în tabela 1 pentru minereuri compoziţiile lor chimice urmate de curbele de reducere care le caracterizează.

Minereul *A* a avut 80% din particule mai mici de 1—2 mm.

Alura curbelor arată la începutul primei perioade de reducere o viteză mai crescută în cazul experienţelor [3], [4], ceea ce îşi găseşte explicaţia pentru minereul *A*, acesta fiind o

limonită. Pe de altă parte, minereul *A* faţă de minereurile de referinţă a fost redus la 1 000 °C. Considerăm că această diferenţă de temperatură se reflectă şi îşi are influenţa sa numai în prima parte a curbelor şi nu întotdeauna, după care toate transformările fizice din intimitatea reţelelor cristaline ajung la o stabilitate mai mare, iar reacţiile chimice se desfăşoară în condiţii asemănătoare.

*Tabela 1*

| Denumirea minereului | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | Total Fe | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | % | | | |
| Ioka | 24,77 | 32,01 | 56,78 | 9,63 |
| Dangan | 2,81 | 59,39 | 62,20 | 5,13 |
| Minereul *A* | | 55,49 | | 6,90 |

Întrucît un grad avansat de reducere (80—95 %) reclamă în aceste condiţii un timp mai îndelungat (peste 60 minute), apreciem că folosirea gazului natural fără conversie în limite de conţinut pînă la care reacţiile endoterme nu sînt dăunătoare prezintă posibilităţi pozitive.

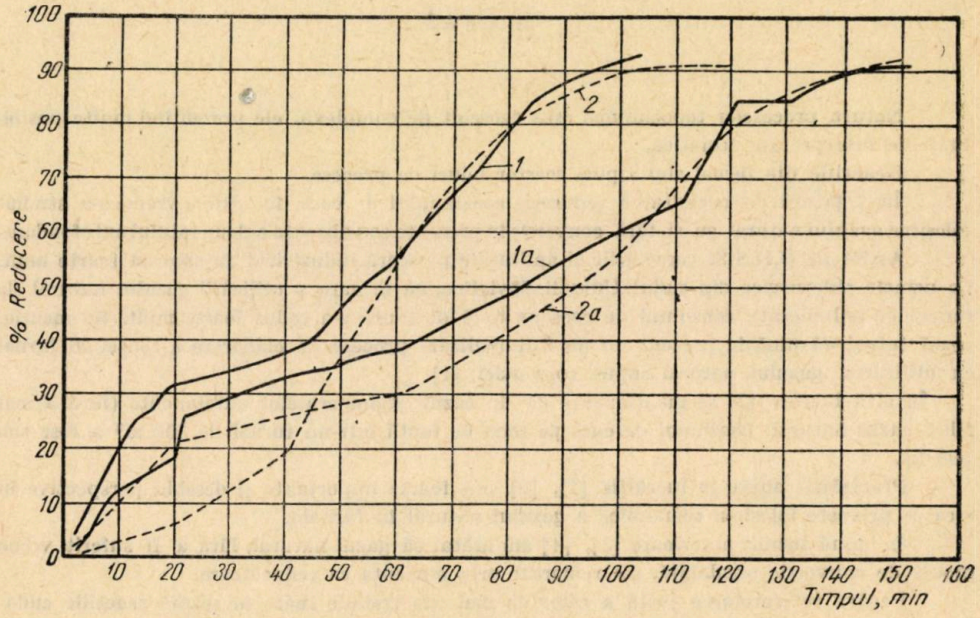



Fig. 1 — Variaţia gradului de reducere în funcţie de timp.

1. Minerul *A* redus la 950°C după [4];
1a. „ *A* „ „ 1 000°C „ [4];
2. „ Ioka „ „ 900°C „ [5];
2a. „ Dangan „ „ 900°C „ [5].

În condiţiile furnalului timpul pe care îl parcurge materialul de la gura de încărcare prin cuvă către creuzet este suficient pentru ca gazul natural să poată deveni activ. Oxigenul din aerul insuflat şi temperatura aerului de insuflare (700—1 000°C) promovează ideea folosirii gazului natural în furnal fără o conversie prealabilă. De asemenea, considerăm că pentru

obținerea pulberilor metalice, o bună dirijare a procesului tehnologic poate da rezultate pozitive.

La obținerea fierului burete necesar fabricării oțelului, gazul natural reclamă precauții speciale, folosirea sa în condițiile optime prezintă o gamă întreagă de posibilități. În acest sens în prezent este promovată ideea conversiei cu oxigenul aerului, vapori de apă, bioxid de carbon etc. Experiențele au ajuns la un stadiu avansat [6], [7]. Ideea evitării conversiei gazului natural va trebui să constituie pe mai departe o preocupare și în acest caz.

Cu toate acestea cinetica și mecanismul procesului de reducere a minereurilor, aglomeratelor și oxizilor metalici cu gaz natural, cu sau fără conversie, prin recirculare sau fără, în condițiile cele mai optime necesită studii în continuare.

*Primită la redacție la data de 4 martie 1963*

## BIBLIOGRAFIE

1. L. SEMENOV, Analele romîno-sovietice (Metalurgie), *1*, 5—11 (1963).
2. САКАЙ КИИОЖИ, *Экспресс информация*. Черная металлургия *20/28*.V, реф. *73* (перевод с японск. яз.) (1962).
3. M. ISPAS, St. cerc. metalurg., *3*, 307 (1958).
4. M. ISPAS, L. DUMITRU, E. SEGAL, St. cerc. metalurg., **VIII**, *2* (1963).
5. ТАНАКА МИНОРУ, ОКУЖАМА МАСАКАЦУ, *Экспресс информация*. Черная металлургия, *29* (7.VIII) перевод с японск. яз., реф. III, (1962).
6. RYOZO SATO, Tetsu-To-Hagané Overseas, **2**, *2*, June, 19—27 (1962).
7. M. CONSTANTINESCU, St. cerc. energ. (1953); Revista de Chimie, *6*, (1953).

# CONFERINȚA DE COROZIUNE A METALELOR DE LA VARȘOVIA

## (6—8 februarie 1963)

Între 6 și 8 februarie a.c. s-a ținut la Varșovia o conferință asupra coroziunii și protecției metalelor cu participarea de delegați din 7 țări (U.R.S.S., R.P. Bulgaria, R.S. Cehoslovacă, R.D. Germană, R.P. Romînă, R.P. Ungară, R.P. Polonă). Din R.P.R. au participat tov. D. Cismaru și I. Cornea din secția de chimie fizică a Centrului de cercetări chimice al Academiei R.P.R.

Conferința a fost organizată de către Comitetul pentru protecția metalelor împotriva coroziunii și a fost ținută sub auspiciile Academiei de științe a R.P. Polone.

S-au prezentat un număr de 14 comunicări științifice din domeniul coroziunii electrochimice, coroziunii la temperaturi înalte și protecției împotriva coroziunii, avînd următoarele subiecte:

1. L. Czerski, S. Mrowec, T. Werber, *Unele probleme actuale în cercetarea cineticii și mecanismului coroziunii gazoase a materialelor metalice* (R.P.P.);
2. Z. Szklarska-Smialowska, *Coroziunea oțelului în soluții de nitrat de amoniu* (R.P.P.);
3. T. Biestek, T. Zak, *Lucrări poloneze în domeniul galvanotehnicii și al cercetărilor la coroziune* (R.P.P.);
4. I. L. Rozenfeld, *Protecția metalelor împotriva coroziunii prin utilizarea inhibitorilor volatili* (U.R.S.S.);
5. S. P. Nagy, *Cercetări asupra transformărilor chimice ale ruginei* (R.P.U.);
6. A. T. Vagramian, *Condițiile de depunere electrolitică a aliajelor metalelor refractare și proprietățile lor protectoare împotriva coroziunii* (U.R.S.S.);
7. Vișomirkis, *Unele particularități ale procesului de electrodepunere a metalelor din grupa fierului* (U.R.S.S.);
8. Barton, *Influența corpurilor solide asupra cineticii coroziunii atmosferice* (R.S.C.);
9. D. Cismaru, *Coroziunea chimică a metalelor în atmosferă de $CO_2$ la temperaturi ridicate* (R.P.R.);
10. G. Baciskai, *O nouă metodă pentru determinarea vitezei de coroziune a conductelor subterane de gaze și țiței* (R.P.U.);
11. E. N. Mirolnibov, *Unele probleme ale rezistenței oțelurilor inoxidabile împotriva coroziunii în soluții de acid azotic* (U.R.S.S.);

12. I. Cornea, *Influența tratamentului termomecanic asupra coroziunii oțelurilor inoxidabile 18—8* (R.P.R.);

13. Vdovenko, *Studiul rezistenței la coroziune a aliajului indiului cu plumbul* (U.R.S.S.)

14. Filipp, *Vedere de ansamblu asupra cercetărilor de coroziune din R.D.G.*

La conferință a asistat de asemenea un mare număr de cercetători din Varșovia, de la Academia de mine din Kracovia și de la Institutul de fonte și oțeluri din Glivice (în toate aceste centre se studiază probleme de coroziune).

Comunicările au fost urmate de discuții și au arătat interesul pe care îl suscită acest domeniu de cercetare printre oamenii de știință și printre cei din industrie.

În cea de-a 4-a zi a conferinței au fost vizitate laboratoarele de coroziune ale institutului de cercetări pentru mecanică fină și ale Institutului de chimie fizică al Academiei de științe. De asemenea, a mai avut loc o consfătuire între delegați asupra posibilităților și modalității unei colaborări viitoare în ceea ce privește cercetarea științifică în domeniul coroziunii și protecției metalelor.

*I. Cornea*

*Основы металлургии* (Bazele metalurgiei). Vol. III., Металлургиздат, Москва, 1963, 519 p.

Al treilea volum din cele patru propuse pentru editare ale lucrării *Bazele metalurgiei*, conține principiile de bază ale elaborării tuturor metalelor.

În acest volum sînt analizate metalele ușoare (Al, Mg, Ti, Li, Na, K, Rb, Ce, Be, Ca, Sr, Ba și Bo).

Volumul începe cu metalurgia aluminiului, care în actualul stadiu de dezvoltare a industriei este de o excepțională importanță, fapt subliniat în Programul P.C.U.S. elaborat la cel de-al XXII-lea Congres.

În ansamblu, găsim numeroase date despre proprietățile fizice și mecanice ale metalelor amintite, analizîndu-se perspectivele dezvoltării extracției acestor metale atît în U.R.S.S., cît și în alte țări.

În primul capitol o atenție deosebită se acordă analizării bazelor metalurgiei contemporane a aluminiului și perfecționării acesteia (fabricarea aluminei, electrometalurgia aluminiului-electroliză și electrotermie — și rafinarea metalului).

Al doilea capitol este consacrat bazelor metalurgiei unor metale ușoare foarte importante, ca de pildă, magneziul, element folosit în tehnica aviatică, în metalurgia fontei ș.a.

Se descriu la început, sub forma unei introduceri, caracteristicile mai importante ale acestui element, după care urmează istoricul descoperirii magneziului pînă în zilele noastre.

În continuare se dă o amplă dezvoltare fabricării magneziului după diferitele metode industriale.

Obținerii magneziului pe cale metalotermică i se acordă atenția cuvenită, fiind redate calculele privind termodinamica proceselor precum și consumul de energie.

În cel de-al treilea capitol sînt descrise procesele metalurgiei titanului — unul din cele mai rezistente materiale la temperaturi înalte și la coroziune.

După descrierea minereurilor titanifere și folosirea lor industrială, se analizează posibilitățile de industrializare a zgurilor titanifere ținîndu-se seama și de particularitățile reducerii fizico-chimice la topirea minereurilor titano-feroase.

Se acordă un loc important obținerii tetraclorurii de titan precum și purificării acesteia.

Este, de asemenea, prezentată metoda obținerii titanului pe calea reducerii termice, luîndu-se în considerare bazele teoretice privind procesele de reducere.

Se prezintă minuțios problema obținerii titanului pe cale electrolitică atît la scară de laborator cît și industrială, fiind însoțite de numeroase scheme de instalații.

În capitolele următoare, sînt descrise procesele metalurgiei metalelor alcaline : Li, Na, K, Rb şi Ce care au un rol în continuă creştere în metalurgie.

Sînt prezentate în capitole separate procesele metalurgiei beriliului, important în tehnica rachetelor, a aviaţiei de mare viteză şi în industria energiei atomice.

În continuare sînt descrise procesele metalurgiei metalelor pămînturilor alcaline — calciu, stronţiu şi bariu — folosite în tehnica reducerii altor metale, în tehnica vidului înaintat ş.a.

În ultimul capitol sînt descrise procesele metalurgiei borului din elementele de bază ale compuşilor greu fuzibili din aliaje.

De altfel, volumul în întregime este însoţit de o bogată prezentare de grafice, scheme de instalaţii şi funcţionare, scheme tehnologice foarte utile la înţelegerea mai deplină a capitolelor dezvoltate.

Considerăm că, în condiţiile dezvoltării metalurgiei neferoase (îndeosebi a metalurgiei aluminiului) la noi în ţară, apariţia celui de-al treilea volum din monografia *Bazele metalurgiei* poate constitui un serios sprijin pentru specialiştii din producţie şi din institutele de cercetări precum şi pentru studenţi.

*M. Ispas*

В. А. МОВЧАН, *Микроскопическая неоднородность в литых сплавах* (Neomogenitatea microscopică a aliajelor turnate). Металлургиздат, Киев, 1962, 329 p., 189 fig.

În lucrare sînt examinate problemele privitoare la neomogenitatea chimică microscopică a aliajelor turnate cum şi dependenţa ei faţă de viteza de răcire şi compoziţia aliajului, natura şi proprietăţile cristalelor, cauza crăpăturilor intercristaline etc. De asemenea, cartea prezintă metode de prevenire şi combatere a acestui fenomen.

Autorul arată diferitele posibilităţi de nerespectare a aranjării ordonate a atomilor în reţeaua cristalină a metalului sau aliajului respectiv, datorite uneori deformărilor plastice, prelucrărilor termice sau iradierii cu particule atomice cu energie mare, care determină multe dintre proprietăţile metalelor şi aliajelor cum ar fi rezistenţa, plasticitatea, mişcarea de difuzie a atomilor, tendinţa de coroziune etc.

Microdeformările locale se pot naşte mai ales în procesul cristalizării în afara echilibrului.

Adesea dezvoltarea neomogenităţii microscopice la cristalizare conduce la formarea anumitor defecte în lingourile şi piesele turnate, ca de exemplu, crăpăturile la cald.

O atenţie deosebită s-a dat de către cercetători studierii microneomogenităţii şi proprietăţilor aliajelor turnate, legate de distribuţia neuniformă a elementelor de aliere şi adaos, adică neomogenitate chimică microscopică. În această direcţie s-a acumulat un material experimental important.

În lucrare, pe baza datelor experimentale, s-au sintetizat realizările cele mai importante privind microneomogenitatea chimică şi fizică a aliajelor turnate şi anume :

— influenţa condiţiilor de cristalizare şi a compoziţiei aliajului asupra dezvoltării formelor microneomogenităţii chimice şi fizice ;

— interdependenţa dintre mărimea şi forma microneomogenităţii chimice şi fizice şi tendinţa aliajelor turnate de distrugere prin fragilitate intercristalină ;

— posibilităţi de prevenire a apariţiei microneomogenităţii în aliajele turnate.

În capitolul I sînt puse problemele generale ale microneomogenității chimice și fizice și influența ei asupra proprietăților aliajelor turnate. De asemenea, se dau formele posibile de apariție a imperfecțiunilor rețelei cristaline.

În capitolul II autorul descrie metodele actuale de analiză a compoziției și deformațiilor rețelei cristaline în microvolume de aliaj.

Capitolul III tratează condițiile de bază și procesele care au loc la granița interfazică cristale în creștere — aliaj lichid. Se arată forma și structura, repartizarea temperaturii, fenomenele de concentrație capilară, formarea imperfecțiunilor rețelei cristaline etc., la granița interfazică.

În capitolul IV sînt prezentate datele experimentale despre neomogenitatea chimică microscopică în aliajele binare precum și influența energiei relative interfazice și a vitezei de creștere a cristalelor, respectiv viteza de răcire, asupra formei și mărimii îmbogățirii spațiilor dendritelor.

În capitolul V sînt studiate datele experimentale privitoare la apariția microneomogenității fizice în metalele turnate și aliajele binare. Se arată că mișcarea și gruparea dislocațiilor în metalele și aliajele care se solidifică, nu cele care suferă transformări fazice, conduce la apariția rețelei limitelor secundare, arbitrar orientate după raportul lor cu solidificarea primară.

Capitolul VI conține descrierea formelor concrete de apariție a microneomogenităților fizice și chimice în lingourile aliajelor cu mai multe componente. Se studiază atît aliajele slab aliate cît și cele înalt aliate. De asemenea, posibilitatea reglementării apariției microneomogenității fizice și chimice cum și relația dintre macro—microstructură și neomogenitatea microscopică.

În capitolul VII sînt prezentate datele privind neomogenitatea fizică și chimică din rosturile sudate care au cristalizat cu viteze mari. Sînt studiate cauzele și mecanismul apariției crăpăturilor la cald în rosturile sudate cu o singură fază cu structură austenitică, rolul microneomogenității fizice în procesul de distrugere intercristalină și de asemenea calea micșorării tendinței rosturilor sudate de a da naștere la crăpături la cald.

Cartea este de real ajutor pentru inginerii și tehnicienii care lucrează în domeniul metalurgiei fizice și metalurgice. Ea poate fi folosită și de studenții facultăților tehnice.

*D. Marinescu*

A. A. ЖУХОВИЦКИЙ, Л. А. ШВАРЦМАН, *Физическая химия* (Chimia fizică). Металлургиздат, Москва, 1963, 676 p.

Întrucît pregătirea cadrelor de metalurgiști necesită adîncirea cu precădere a anumitor capitole din chimia fizică în cadrul general al disciplinei, apare necesitatea unui manual destinat în mod special studenților facultăților de metalurgie. Manualul lui A. A. Juhoviţki și L. A. Schwartzman vine să răspundă acestei necesități.

Materialul expus este împărțit în patru părți (termodinamica, mecanica statistică, cinetica reacțiilor chimice și structura materiei).

Prima parte — termodinamica — conține zece capitole.

Capitolul I este consacrat expunerii principiului întîi al termodinamicii. Se insistă în mod special asupra aplicațiilor acestuia la procesele chimice (termochimie). În continuare,

se prezintă legea lui Hess şi legea de variaţie a căldurii de reacţie cu temperatura (legea lui Kirchoff).

În capitolul II se expune principiul al doilea al termodinamicii, se defineşte entropia în legătură cu probabilitatea termodinamică, se prezintă caracterul general al echilibrului cu ajutorul entropiei şi calculul variaţiei acestei funcţiuni pentru diferite procese (izoterme, izobare, transformări de stare etc.). În continuare se introduc funcţiunile termodinamice, energia liberă la volum constant ($F$) şi energia liberă la presiune constantă ($G$) şi se discută dependenţa entropiei şi energiei libere de parametrii de stare.

În capitolul III, consacrat calculului echilibrului cu ajutorul principiului al doilea al termodinamicii, se prezintă : aplicarea principiului al doilea din termodinamică la studiul transformărilor de fază, echilibrul chimic în sisteme omogene, variaţia energiei libere în cazul reacţiilor chimice, dependenţa constantei de echilibru de temperatură şi echilibrul chimic în sisteme eterogene.

În capitolul IV se prezintă principiul al treilea al termodinamicii şi rezolvarea completă a problemei echilibrului chimic.

Capitolul V este consacrat studiului soluţiilor. Se introduce noţiunea de mărime parţial molară, se prezintă mărimile parţial molare şi ecuaţiile fundamentale pentru calculul acestora. Se expune în continuare teoria termodinamică a soluţiilor diluate şi perfecte. Se introduce noţiunea de soluţie reală.

Capitolul VI are ca obiect activitatea termodinamică. Se defineşte noţiunea de activitate şi se discută alegerea stărilor standard. Se prezintă aplicaţiile noţiunii de activitate la calculul echilibrului chimic în soluţii concentrate, distribuţia componenţilor între faze etc. În continuare, se indică metodele de determinare a activităţii. De asemenea se introduce noţiunea de fugacitate şi se prezintă modele de determinare a acesteia.

În capitolul VII se prezintă regula fazelor şi diagramelor de echilibru ale sistemelor cu doi şi trei componenţi.

Capitolul VIII este consacrat teoriei electroliţilor şi conţine o scurtă caracterizare a acestora, teoria disociaţiei electrolitice şi definirea noţiunilor de mobilitate şi număr de transport.

În capitolul IX (termodinamica proceselor de electrod) se prezintă : termodinamica elementelor galvanice, activitatea electroliţilor tari, metode de determinare a activităţii electroliţilor, tipuri de electrode reversibile, elementele galvanice de concentraţie, determinarea mărimilor termodinamice cu ajutorul măsurătorilor de forţe electromotrice, potenţialul de contact, precum şi unele consideraţii privind proprietăţile zgurilor metalurgice.

În capitolul X (electroliza şi polarizarea) se expun noţiunile de polarizare, supratensiune, coroziune şi pasivităţi şi unele aplicaţii ale electrolizei în industrie (electrometalurgie, galvanoplastie, galvanostegie etc.).

Partea a doua a manualului (mecanica statistică) conţine cinci capitole.

Capitolul XI examinează legea de distribuţie a lui Boltzmann. După o scurtă introducere în mecanica statistică se prezintă legea de distribuţie a energiei şi în legătură cu aceasta legea distribuţiei impulsurilor.

În capitolul XII se prezintă teoria capacităţilor calorifice a gazelor ideale şi a corpurilor solide după Einstein şi Debye.

Capitolul XIII are ca obiect calculul funcţiilor termodinamice cu ajutorul mecanicii statistice. După ce se arată legătura între energia liberă şi suma de stare, se prezintă metodele de calcul ale sumelor de stare, pentru mişcarea de translaţie şi rotaţie a moleculelor, mişcarea de vibraţie a atomilor în moleculă şi tranziţiile electronice. Se prezintă, în continuare, modele pentru calculul echilibrului chimic în sisteme omogene şi eterogene din date statistice. Capitolul conţine o prezentare a statisticii gazului electronic (Fermi-Dirac) şi fotonic (Bose-Einstein).

Capitolul XIV conține o amplă tratare a fenomenelor de transport în gaze lichide și solide. Subliniem tratarea fenomenului de difuziune în medii solide și în legătură cu acesta prezentarea diferitelor tipuri de imperfecțiuni ale rețelelor cristaline (poziții nodale vacante, atomi interstițiali, dislocații etc.)

În capitolul XV, consacrat fenomenelor superficiale, se prezintă contracția superficială, absorbția gazelor pe adsorbanți solizi, izoterma lui Langmuir, absorbția pe suprafețe neomogene, cromatografia gazelor, absorbția pe suprafețe lichide (izoterma lui Gibbs) și variația tensiunii superficiale a unei soluții cu compoziția.

Partea a treia a manualului (cinetica reacțiilor chimice) conține patru capitole.

În capitolul XVI avînd ca obiect cinetica reacțiilor chimice de sisteme omogene se prezintă legile cinetice potrivit cărora se desfășoară în timp reacțiile chimice în condiții izoterme precum și influența temperaturii asupra vitezei de reacție.

În capitolul XVII se tratează cinetica reacțiilor în lanț, subliniindu-se rolul conducător al școlii lui Semenov în dezvoltarea teoriei acestora, precum și contribuțiile importante aduse în acest domeniu de către Bodenstein, Nernst și Hinchelwood.

Capitolul XVIII tratează problemele fundamentale legate de cinetica reacțiilor eterogene și cataliza eterogenă. Se introduc noțiunile de transfer de masă extern, transfer de masă intern, se tratează cinetica reacțiilor topochimice.

Capitolul XIX este consacrat prezentării principiilor termodinamicii proceselor ireversibile în lumina formulării lor de către Thomson, Onsager și Prigogine.

Partea a patra (structura materiei) conține șase capitole.

În capitolul XX se face o introducere în mecanica cuantică (ecuația lui Schrödinger și relația de nedeterminare a lui Heisenberg).

În capitolul XXI se prezintă aplicațiile ecuației lui Schrödinger la mișcarea particulelor într-un cîmp potențial, la studiul rotatomului și atomului de hidrogen. Se analizează semnificația numerelor cuantice. În încheierea capitolului se prezintă teoria sistemului practic al elementelor.

Capitolul XXII este consacrat teoriei legăturii chimice și valenței. Se prezintă legătura eteropolară, teoria cuantică a legăturii omeopolare, elemente de teorie a valențelor dirijate, teoria orbitalilor moleculari și polaritatea legăturii chimice.

În capitolul XXIII se tratează unele probleme referitoare la structura corpului solid, proprietățile semiconductorilor.

În capitolul XXIV se prezintă metodele experimentale de studiu ale proprietăților moleculelor. În acest scop se descriu metodele rezonanței paramagnetice electronice, rezonanței magnetice nucleare și metodele bazate pe studiul proprietăților dielectrice ale moleculelor.

Capitolul XXV cuprinde prezentarea unor probleme legate de nucleul atomic, radioactivitate și aplicarea izotopilor radioactivi în metalurgie.

Manualul se remarcă prin păstrarea unui just raport între materialul principial și faptic, între materialul chimiei fizice clasice și moderne. Ilustrarea diferitelor legi ale chimiei fizice se face pe exemple luate din practica metalurgică. Claritatea expunerii se îmbină în mod armonios cu tratarea riguroasă a tuturor problemelor la nivelul corespunzător stadiului actual al dezvoltării chimiei fizice.

Apreciem că lectura acestui manual va fi de real folos nu numai pentru studenții facultăților de metalurgie, dar și pentru aspiranții, cercetătorii și specialiștii care lucrează în acest domeniu.

*E. Segal*

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883 DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

## LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

A. CĂLUȘARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.
TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomene fizice și metalurgice, la sudarea cu arcul electric a oțelurilor**, 219 p., 12,10 lei.
T. OROVEANU, **Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene**, 329 p., 16,30 lei.

## ERATĂ

| Pag. | formula | în loc de : | se va citi : | din vina : |
|---|---|---|---|---|
| 266 | (1) și (2) | $\ldots \exp(-R_x/D) + \ldots$ | $\ldots \exp(-Rx/D) + \ldots$ | **editurii** |
| 300 | (3) | $= \frac{\ldots (100 - m)}{t},$ | $= \frac{\ldots (100 - m_x)}{t},$ | „ |

St. cerc. metalurgie 3, 1963

Din

**STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE**

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei ; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei);
anul VII, 1962, 4 n-re (a 6 lei);
anul VIII, 1963, 2 n-re (a 6 lei).

Numerele curente se găsesc de vînzare

în Bucureşti :
la Librăria Academiei ;
Librăria „Mihail Eminescu" ;
Librăria Noastră nr. 17 ;
Librăria Noastră nr. 4 ;
în Cluj :
la Librăria „A. S. Puşkin" ;
în Iaşi :
la Librăria „Cartea rusă" ;
în Timişoara :
la Librăria Noastră nr. 1

precum şi la chioşcurile şi magazinele de difuzare a presei din mediul urban.
Se pot comanda şi prin poştă la librăria

CARTEA PRIN POŞTĂ

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie

Abonamentele se fac la oficiile poştale, agenţiile poştale, factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin întreprinderea de stat pentru comerţul exterior „Cartimex" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I P. „Informaţia". c. 2331

43.834

Lei 6. –

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

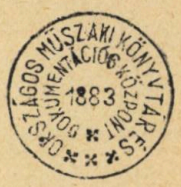
4

ANUL VIII
1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE




# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL VIII

1963

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

*COMITETUL DE REDACȚIE*

I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — *redactor responsabil;* L. SOFRONI — *redactor responsabil adjunct*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

# STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VIII, nr. 4 1963

## SUMAR

15 ani de la înfiinţarea Academiei Republicii Populare Romîne . . . . . 371

*METALURGIE FIZICĂ*

B. ROTENŞTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU, H. HUBERT şi M. IACOB, Contribuţii la studiul transformării austenitei subrăcite în oţeluri carbon . . 375

E. CRUCEANU şi S. IONESCU-BUJOR, Relaţii între microduritate, lărgimea benzii interzise şi distanţa interatomică la compuşii de tip $A^{II}B^{VI}$ . . 391

H. COLAN, A. DOMŞA, A. PÁLFALVI, V. NICOLAE şi L. BOTHA, Cercetări asupra protejării molibdenului prin siliciere . . . . . 397

*TEORIA PROCESELOR METALURGICE*

L. SOFRONI şi E. NICOLOIU, Consideraţii privind mecanismul modificării fontelor prin barbotarea azotului . . . . . 409

J. PŘJIBYL, Efectul chimic al mediului asupra oţelului lichid după evacuarea din cuptor . . . . . 425

*PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMAŢII PLASTICE*

I. M. PAVLOV şi I. DRĂGAN, Cercetări privind influenţa regimurilor de reducere prin laminare la rece asupra proprietăţilor electrice, magnetice şi a gradului de texturare a tablelor de transformator . . . . . 443

*PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE*

V. CÎNDEA-MUNTEAN, Asupra mecanismului desulfurării cărbunilor cu gaze . . . . . 461

*NOTE* . . . . . 473

*RECENZII* . . . . . 483

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

# ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome VIII, nº 4 1963

## SOMMAIRE

Quinze années depuis la fondation de l'Académie de la République Populaire Roumaine . . . . . 371

*MÉTALLURGIE PHYSIQUE*

B. ROTENȘTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU, H. HUBERT et M. IACOB, Contribution à l'étude de la transformation de l'austénite dans les aciers au carbone . . . . . 375

E. CRUCEANU et S. IONESCU-BUJOR, Relations entre la micro-dureté, la largeur de la bande interdite et la distance interatomique dans les composés du type $A^{II}$ $B^{VI}$ . . . . . 391

H. COLAN, A. DOMȘA, A. PÁLFALVI, V. NICOLAE et L. BOTHA, Recherches sur la protection du molybdène par cémentation au silicium . . . . . 397

*THÉORIE DES PROCESSUS MÉTALLURGIQUES*

L. SOFRONI et E. NICOLOIU, Considérations sur le mécanisme de la modification des fontes par le barbotage d'azote . . . . . 409

J. PŘJIBYL, Effet chimique du milieu sur l'acier liquide après son évacuation du four . . . . . 425

*FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES*

I. M. PAVLOV et I. DRĂGAN, Recherches sur l'influence des régimes de réduction de section par laminage à froid sur les propriétés électriques et magnétiques et sur le degré de texturation des tôles de transformateur . . . . . 443

*PRÉPARATION DES MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES*

V. CÎNDEA-MUNTEAN, Sur le mécanisme de la désulfuration des charbons à gaz. . . . . 461

*NOTES* . . . . . 473

*COMPTES RENDUS* . . . . . 483

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

# ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том VIII, № 4 1963

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

15 лет со дня основания Академии Румынской Народной Республики 371

*МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ*

Б. РОТЕНШТЕЙН, Н. ДРЭГАН, Л. СТАЙКУ, Х. ХУБЕРТ и М. ЯКОБ, К исследованию превращения переохлажденного аустенита в углеродистых сталях . . . . . 375

Е. КРУЧЕАНУ и С. ИОНЕСКУ-БУЖОР, Соотношения между микротвердостью, шириной запрещенной зоны и междуатомным расстоянием в соединениях типа $A^{II} B^{VI}$ . . . . . 391

Х. КОЛАН, А. ДОМША, А. ПАЛФАЛВИ, В. НИКОЛАЕ и Л. БОТА, Исследования относительно защиты молибдена силицированием 397

*ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ*

Л. СОФРОНИ и Е. НИКОЛОЮ, О механизме модифицирования чугуна барботированием азота . . . . . 409

Ж. ПРЖИБИЛ, Химическое воздействие среды на жидкую сталь после выпуска из печи . . . . . 425

*ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ*

И. М. ПАВЛОВ и И. ДРЭГАН, Исследование влияния режимов обжатия при холодной прокатке на электрические и магнитные свойства и на степень текстурирования листовой трансформаторной стали 443

*ОБОГАЩЕНИЕ РУД И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

В. КЫНДЯ-МУНТЯН, О механизме обессеривания угля газами . . . 461

*ЗАМЕТКИ* . . . . . 473

*РЕЦЕНЗИИ* . . . . . 483

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

## 15 ANI
## DE LA ÎNFIINŢAREA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

În anul 1948, printr-o hotărîre a Conducerii de Stat şi de Partid, Academia Romînă a fost reorganizată pe baze noi, corespunzător marilor prefaceri economice şi sociale din ţara noastră.

Cu prilejul acestui eveniment atît de important în viaţa noastră culturală şi ştiinţifică, tov. Gh. Gheorghiu-Dej sublinia faptul că în toate domeniile vieţii noastre de Stat, ştiinţa, literele şi artele se dezvoltă pe un nou făgaş, ele începînd să fie puse în slujba construcţiei socialismului.

Dintr-o instituţie avînd mai mult un caracter onorific şi de consacrare, cum era în trecut, Academia a devenit astăzi o instituţie activă, de dezvoltare a cercetărilor ştiinţifice. În cei 15 ani care au trecut de la înfiinţarea Academiei Republicii Populare Romîne, cercetarea ştiinţifică a cunoscut o înflorire remarcabilă, iar realizările importante obţinute au îmbogăţit tezaurul ştiinţific şi cultural al poporului romîn, au ridicat prestigiul ştiinţei şi culturii romîneşti peste hotare.

Dacă în trecut, sub regimul burghezo-moşieresc, Academia nu avea nici un institut de cercetare ştiinţifică, în prezent Academia R. P. R. dispune de o vastă reţea de institute de cercetare, constînd din aproape 40 de unităţi ştiinţifice, în care lucrează peste 1 600 de cercetători.

Cercetările ştiinţifice efectuate în unităţile Academiei R.P.R. s-au desfăşurat an de an într-un ritm tot mai intens, mai cuprinzător, mai planificat. Statul nostru socialist a asigurat cercetării ştiinţifice condiţii materiale dintre cele mai favorabile, investind pentru aceasta fonduri importante. Institutele Academiei au fost înzestrate cu aparate şi utilaje la nivelul tehnicii celei mai înaintate.

Alături de savanţi din generaţia mai vîrstnică, în unităţile Academiei R.P.R. îşi desfăşoară activitatea tineri cercetători talentaţi — formaţi în majoritate în anii regimului democrat-popular — care au fost încurajaţi şi promovaţi în cele mai diferite sectoare de creaţie.

În cei 15 ani de activitate, în unitățile Academiei R. P. R. au fost abordate numeroase domenii noi ale științei, domenii care prezintă o mare importanță pentru economia națională. O însemnată dezvoltare și un puternic sprijin material au cunoscut cercetările din diferitele domenii ale științelor tehnice și în particular cele din domeniul metalurgiei și preparării minereurilor.

Organizată inițial — în anul 1949 — în cadrul a două secții ale fostului Institut de metalurgie și mecanică aplicată al Academiei R.P.R., cercetarea științifică în domeniul metalurgiei s-a dezvoltat mai accentuat o dată cu sudarea celor două secții, în anul 1955, într-o unitate independentă — Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. — unde a fost creată, în același an, și o secție de preparare a minereurilor. Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. dispune în prezent de o bază materială adecvată efectuării unor cercetări experimentale corespunzătoare actualului nivel de dezvoltare a cercetărilor științifice, precum și de un colectiv de cercetare format în majoritate din cadre tinere cu o înaltă calificare. Acest lucru a permis ca prin activitatea desfășurată în special în ultimii ani să fie obținute o serie de realizări valoroase.

Astfel, studiile privind fundamentele de ordin structural și termodinamic ale reacțiilor zgurilor metalurgice au permis interpretarea unora dintre problemele încă nelămurite cu privire la fizico-chimismul zgurilor lichide; studiile și cercetările cu privire la cinetica flotației au condus la importante concluzii științifice, printre care sînt cele privitoare la legile variației indicilor tehnici ai flotației, care prezintă o deosebită utilitate pentru îmbunătățirea rezultatelor ce se obțin la flotarea unei substanțe minerale utile, precum și pentru determinarea condițiilor optime de lucru; cercetările privind cinetica cianurării piritelor aurifere sărace au condus la determinarea condițiilor optime pentru valorificarea aurului din aceste produse nevalorificate pînă în prezent sau valorificabile neeconomic pe cale pirometalurgică; cercetările privind transformările izoterme ale austenitei în funcție de conținutul de carbon și alte elemente de aliere din oțelurile romînești furnizează instrumentul științific pentru stabilirea și aplicarea rațională a tratamentelor termice, contribuind prin aceasta la mărirea sensibilă a productivității muncii și la îmbunătățirea calității pieselor tratate; cercetările privind influența unor modificatori asupra proprietăților fizico-mecanice ale fontelor au condus la stabilirea unui procedeu nou de modificare a fontelor prin insuflare de gaz metan, ceea ce va duce la micșorarea sensibilă a defectelor și rebuturilor pieselor turnate; cercetările privind obținerea de faze intermetalice cu proprietăți semiconductoare au condus la elaborarea — pe bază de materii prime indigene purificate în prealabil — de compuși semiconductori cu mare mobilitate electronică, experimentați cu bune rezultate în laboratoare de specialitate precum și în producție; cercetările privind folosirea fontei cu grafit nodular la fabricarea cilindrilor de laminor s-au soldat cu bune rezultate concretizate prin mărirea duratei de funcționare a acestor cilindri cu 40%

față de cilindrii din import, procedeul stabilit urmînd a fi introdus în practica curentă a uzinelor siderurgice.

Trebuie remarcat de asemenea rolul deosebit pe care îl au în dezvoltarea și orientarea cercetărilor din acest domeniu, publicațiile periodice ale Academiei R.P.R. „Studii și cercetări de metalurgie" și „Revue Roumaine de Métallurgie"; ele sînt larg difuzate astăzi și peste hotare, bucurîndu-se de o foarte bună apreciere.

Rezultatele obținute pînă în prezent sînt o garanție că în viitor activitatea de cercetare din cadrul Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. va fi și mai fructuoasă, incluzînd probleme din cele mai actuale prin care să se creeze o valoroasă rezervă științifică de viitor, capabilă să genereze cele mai importante aplicații în industria noastră.

În felul acesta cercetătorii Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. își vor aduce mai departe contribuția la traducerea în viață a sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R., punîndu-și energia lor creatoare în slujba desăvîrșirii construirii socialismului în patria noastră.

*COMITETUL DE REDACȚIE*

# CONTRIBUŢII LA STUDIUL TRANSFORMĂRII AUSTENITEI SUBRĂCITE ÎN OŢELURI CARBON

DE

B. ROTENŞTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU, H. HUBERT şi M. IACOB

## I. INTRODUCERE

Studiul transformărilor structurale care au loc în oţelurile carbon în cursul tratamentelor termice prezintă o mare importanţă pentru teoria şi practica tratamentelor termice.

Pe baza cunoaşterii acestor transformări se interpretează, între altele, influenţa elementelor de aliere asupra structurii şi proprietăţilor oţelurilor aliate. În practica industrială, oţelul carbon are o utilizare din cele mai variate şi cunoaşterea profundă a modificărilor structurale corespunzătoare este o chezăşie a utilizării corecte a acestui oţel în diferite scopuri.

Lucrarea de faţă se ocupă cu studiul modificărilor structurale care au loc, prin transformarea izotermă a austenitei, în două oţeluri carbon (cu 0,60 şi 0,80 % C), avînd o largă aplicare la fabricarea cablurilor de înaltă rezistenţă.

Cercetări pe oţeluri carbon, cu conţinut apropiat de cel al oţelurilor studiate de noi, au mai fost efectuate de curînd în ţara noastră [1]. Însă, lucrările menţionate n-au cuprins toate aspectele modificărilor structurale în oţelurile studiate, autorii preocupîndu-se de unele aspecte de metodică şi de unele fenomene care au loc în intervalul intermediar.

Faţă de alte date existente în literatura de specialitate [2]—[5], curbele de sfîrşit de transformare a austenitei în oţelurile OSC8 şi OSC9, publicate în lucrările menţionate [1], diferă prin timpi mai lungi, fără să se prezinte explicaţii asupra cauzelor care ar fi putut provoca o asemenea diferenţă.

Trebuie să subliniem de asemenea că în literatura de specialitate s-au publicat recent noi observaţii cu privire la caracterul microstructurii oţe-

lurilor cu 0,5—0,8%C, formată prin călire izotermă la temperaturi la care în practică se face patentarea sîrmelor.

Astfel, în 1961, L. I. Kogan şi R. I. Entin [6], folosind mijloacele microscopiei la temperaturi înalte, au precizat că descompunerea austenitei în oţelul carbon cu 0,9%C are loc, începînd de la 530—540°C, cu formarea iniţială a bainitei şi ulterioară a perlitei. Cu coborîrea temperaturii de călire izotermă, proporţia de perlită în microstructură se reduce, iar la 470°C austenita trece doar în bainită.

Pe baza micrografiilor obţinute la microscopul electronic (cu mărirea de 18 000 ori), A. B. Smirnova arată că microstructura oţelului cu circa 0,6—0,8%C, călit izoterm la temperaturi cuprinse între 420 şi 520°C, este formată din perlită fin lamelară, structură formată final prin descompunerea austenitei la aceste temperaturi [7]. Cercetări similare au fost efectuate de E. Neuman şi H. Kofler [8].

Deci, cercetările privind aspectul microstructurilor formate prin descompunerea izotermă a austenitei în oţelul carbon, la temperaturi la care se face în practica industrială patentarea sîrmelor, suscită încă interesul specialiştilor şi arată necesitatea ca ele să completeze, cel puţin, studiile efectuate cu alte metode asupra fenomenelor de transformare a austenitei subrăcite în aceste oţeluri.

Avînd în vedere cele de mai sus, considerăm că punerea la dispoziţia specialiştilor a noilor date obţinute privind transformarea izotermă a austenitei în unele oţeluri carbon produse în R.P.R. este utilă.

## II. MATERIALUL ŞI METODICA DE CERCETARE

Compoziţia chimică a oţelurilor studiate se arată în tabela 1.

*Tabela 1*

**Compoziţia chimică a oţelurilor studiate**

| Denumirea oţelului, norma | Conţinutul, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Al |
| M60, normă internă | 0,60<br>0,64 | 0,17<br>0,35 | 0,4<br>0,7 | max.<br>0,04 | max.<br>0,04 | max.<br>0,15 | max.<br>0,15 | max.<br>0,20 | — |
| ISCT | 0,62 | 0,30 | 0,50 | 0,019 | 0,020 | 0,10 | 0,18 | 0,12 | urme |
| OSC8, STAS 1700—50 | 0,75<br>0,85 | max.<br>0,30 | 0,25<br>0,35 | max.<br>0,030 | max.<br>0,025 | — | — | — | — |
| | 0,82 | 0,21 | 0,33 | 0,023 | 0,011 | 0,08 | 0,09 | 0,16 | urme |

Oţelurile M60 şi OSC8 au fost elaborate la ISCT, în condiţii industriale, primul într-un cuptor Martin cu capacitatea de circa 8 t, iar al doilea, într-un cuptor electric de 2 t. Şarjele au fost turnate în lingouri de 170 kg. Lingourile

au fost laminate în țagle cu secțiunea de 65 × 65 mm, care au fost laminate mai departe în sîrmă cu diametrul de 6 mm.

Cinetica descompunerii izoterme a austenitei s-a studiat cu o metodă magnetică, la o instalație construită pe principiul anizometrului Akulov.

S-au folosit epruvete cu diametrul de 3 mm și lungimea de 30 mm, executate prin prelucrare mecanică din sîrme cu diametrul de 6 mm.

Probele au fost în prealabil normalizate în vid de $10^{-2}$—$10^{-3}$ mm colHg, fiind menținute la 810°C timp de 45 min.

După normalizare, probele au fost rectificate și, în continuare, ele au fost revenite în vid de $10^{-2}$—$10^{-3}$ mm col Hg, la 500°C, timp de 1/2 h.

Pentru verificarea indicațiilor termomagnetice și pentru stabilirea naturii constituenților formați în cursul menținerilor izoterme, s-au făcut studii microscopice obișnuite și la microscopul electronic. Micrografiile electronice au fost efectuate după replici în două trepte — colodiu-carbon — umbrite cu aliaj de Pd-Au. Micrografiile optice au fost efectuate pe probe atacate cu nital 2%.

Stabilirea punctelor critice ale oțelurilor studiate s-a făcut pe cale dilatometrică, magnetometrică și microscopică. Punctele $Ac$ și $Ar$ au fost stabilite prin dialatometrie (viteza de încălzire și răcire de maximum 3°C/min), iar punctele $Ms$ — pe cale microscopică, după o metodă similară celei a lui Greniger și Troiano, și magnetometrică.

Valorile temperaturilor punctelor critice sînt date în tabela 2.

*Tabela 2*

**Temperaturile critice ale oțelurilor studiate**

| Oțelul | Temperatura punctelor critice, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Ac_1$ | $Ac_3$ | $Ar_3$ | $Ar_1$ | $Ms$ |
| M60 | 725 | 745 | 689 | 637 | 280 |
| OSC8 | 721 | 738 | 674 | 651 | 225 |

## III. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN OȚELUL M60

Temperatura de austenitizare a probelor din oțelul M60 a fost de 820°C, probele fiind menținute timp de 10 min la această temperatură.

Temperatura de 820°C reprezintă limita superioară de temperatură recomandată de STAS 880-49 pentru oțelul OLC60. A fost adoptată ca atare, pentru ca datele cercetărilor să poată fi utilizate atît în cazul folosirii oțelului ca material obișnuit de construcții, cît și pentru înțelegerea unor fenomene care au loc la patentarea sîrmelor pentru cabluri de tracțiune, la care austenitizarea se face de obicei la temperaturi mai ridicate. Rezultatele studiului influenței parametrilor tratamentului termic de patentare s-au expus în cadrul unei alte lucrări [9].

Granulația reală a austenitei a fost corespunzătoare punctajului 7.

Cinetica descompunerii austenitei a fost studiată la temperaturi cuprinse între 700 și 280°C.

Curbele cinetice obţinute sînt reproduse în figurile 1, 2 şi 3.

Considerînd vitezele foarte mari de transformare a austenitei subrăcite în oţelul studiat şi pentru a avea o certitudine mai mare asupra indicaţiilor privind începutul transformărilor, ca perioadă de incubaţie s-a considerat durata de timp corespunzătoare formării unei cantităţi

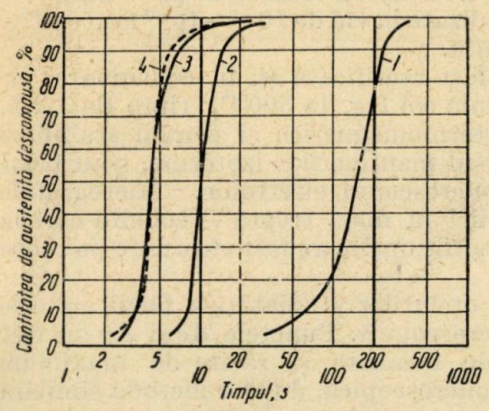



Fig. 1. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul M60 la temperaturile de : *1* — 700 ; *2* — 660 ; *3* — 620 ; *4* — 580°C. Austenitizarea la 820°C timp de 10 min.

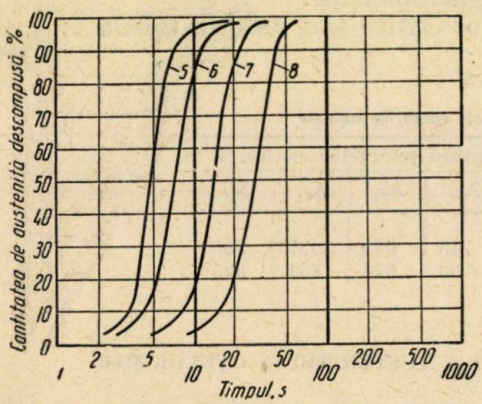



Fig. 2. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul M60 la temperaturile de : *5* — 540 ; *6* — 500 ; *7* — 460 ; *8* — 420°C. Austenitizarea la 820°C timp de 10 min.

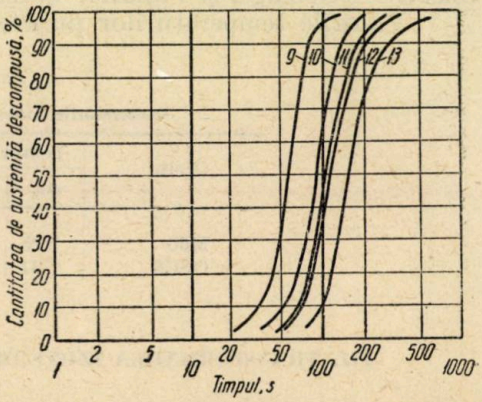



Fig. 3. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul M60 la temperaturile de : *9* — 380 ; *10* — 360 ; *11* — 340 ; *12* — 320 ; *13* — 280°C. Austenitizarea la 820°C timp de 10 min.

de 3% produse ale descompunerii. În mod similar şi alţi cercetători au reprezentat începutul transformărilor în unele oţeluri, în care austenita subrăcită este foarte puţin stabilă, la unele temperaturi sub $A_1$.

Curbele din figura 1 reprezintă cinetica descompunerii austenitei în domeniul temperaturilor superioare aşa-zisului nas perlitic. Cu toate că oţelul conţine circa 0,6%C, şi deci transformarea austenitei începe, cel puţin pînă la temperatura de 620°C, cu formarea feritei proeutectoide, totuşi pe curbele izoterme acest proces nu este pus în evidenţă, ca în

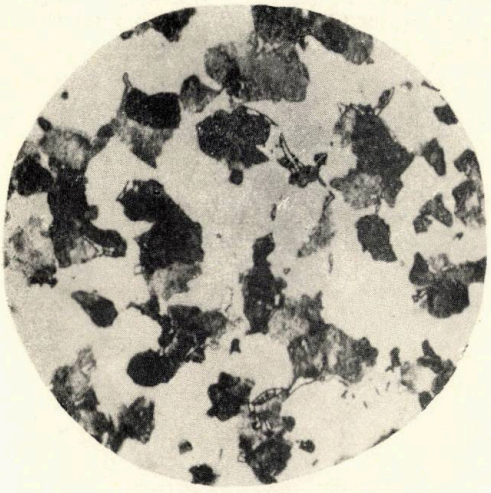


Fig. 4. — Microstructura oţelului M60, austenitizat la 820°C, timp de 10 min şi menţinut 4,5 s la 620°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 :1).

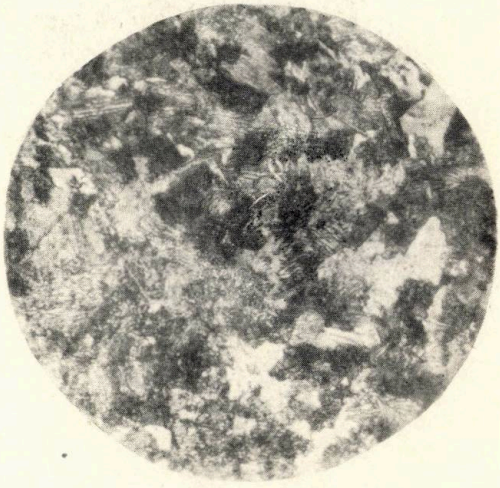


Fig. 5. — Microstructura oţelului M60 austenitizat la 820°C, timp de 10 min şi menţinut 90 s la 500°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 :1).

Fig. 6. — Microstructura oţelului M60 austenitizat la 820°C, timp de 10 min şi menţinut 150 s la 400°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 :1).

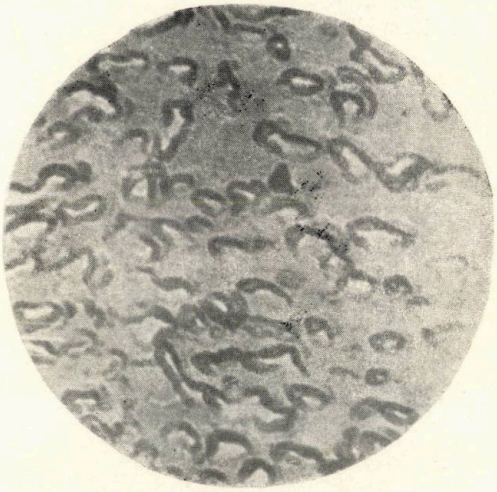


Fig. 7. — Microstructura oţeluluiM60 austenitizat la 820°C, timp de 10 min şi menţinut 150 s la 400°C (mărit 12000 × 2 :1).

Fig. 8. — Microstructura oțelului M60, austenitizat la 820°C, timp de 10 min și menținut 60 s la 380°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 : 1).

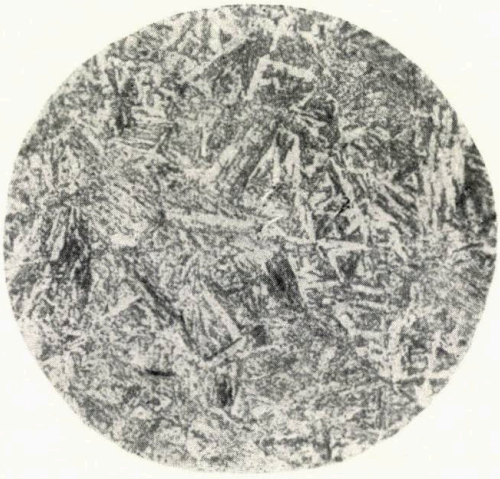


Fig. 9. — Microstructura oțelului M60, austenitizat la 820°C, timp de 10 min și menținut 420 s la 340°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 :1).

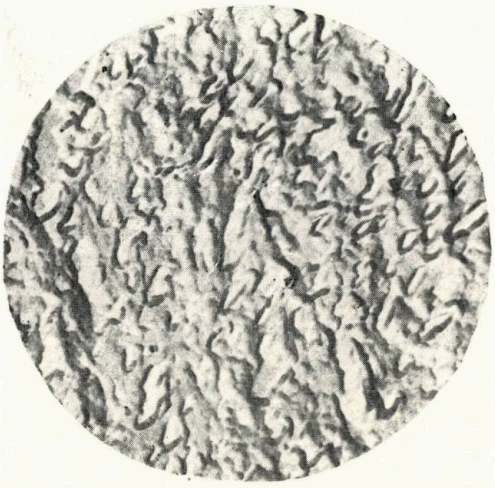


Fig.10. — Microstructura oțelului M60, austenitizat la 820°C, timp de 10 min și menținut 420 s la 340°C. Bainită (mărit 12 000 × 2 : 1).

cazul oțelurilor cu conținut redus de carbon, cum ar fi oțelurile 13CN25, 13CN35, 18MoCN13 ș.a. Cauza acestui aspect al curbelor cinetice ale oțelului cu conținut mai ridicat în carbon constă în faptul că vitezele transformărilor, în domeniul în care se formează ferita, sînt foarte mari, iar cantitățile respective de ferită sînt relativ reduse.

Curbele cinetice ale descompunerii austenitei reproduse în figurile 2 și 3 își schimbă ordinea de așezare față de cele din figura 1. Perioada de incubație minimă se constată în jurul temperaturii de 550°C. Deși curbele 5 ... 8 din figura 2, ca și cele din figura 3, reprezintă transformări din ce în ce mai lente, totuși ele nu reflectă în mod deosebit trecerea din intervalul perlitic în intervalul intermediar, așa cum se observă la oțelurile aliate. Nu se remarcă nici frînarea transformării intermediare, nici modificarea cantității de austenită cu temperatura de transformare și nici aspectul caracteristic al curbelor cinetice în domeniul de temperaturi în care descompunerea începe cu formarea bainitei și se termină cu formarea perlitei.

Studiul micrografic ne-a permis să stabilim timpul corespunzător de început de formare a perlitei la diferite temperaturi.

La 700°C, primele formațiuni de perlită apar după 70 s. Coborînd temperatura numai cu 40°C, se constată că formarea perlitei începe să se producă după circa 7 s de menținere. La 620°C, transformarea începe cu apariția aparent simultană a particulelor de perlită și ferită chiar după o menținere de 2,5 s. După 4,5 s, circa 40 % din austenită s-a descompus și microstructura este formată din perlită în rozete, uneori clar lamelară, particule mici de ferită lîngă grăunții de perlită, precum și martensită (fig. 4).

Structura formată la temperaturi mai joase devine tot mai fină și mai greu de caracterizat. La 520°C este greu de apreciat cu microscopul obișnuit natura constituenților formați.

Menținerea probelor, după austenitizare, la 500°C, determină la început formarea unor particule globulare cu intrînduri ascuțite la rosturile grăunților de austenită. În structura finală se constată perlită lamelară, precum și constituenți foarte fini ale căror particularități nu se pot distinge la microscopul optic (fig. 5).

La 400°C transformarea începe cu apariția acelor de bainită. După 150 s, structura este formată din porțiuni mai albe și punctate cu alte porțiuni de culoare închisă. Ambele aceste aspecte au forme neregulate, mai ales alungite (fig. 6).

În figura 7 se arată aspectul la microscopul electronic al bainitei formată la această temperatură. La mărirea de 12 000 × 2 se observă particulele de carburi, ușor lamelare, în masa de ferită, alcătuind bainita superioară.

Aspecte ale microstructurilor formate la temperaturi mai joase, în diferite stadii de dezvoltare a transformărilor, sînt date în figurile 8 și 9.

Astfel, în micrografia probei menținută 60 s la 380°C se disting formațiile inițiale de bainită inferioară, cu aspect și distribuție similare cu ale martensitei (fig. 8). Caracterul acicular al structurii se menține în acest domeniu al intervalului intermediar și după terminarea transformării austenitei (fig. 9 — menținere la 340°C timp de 7 min).

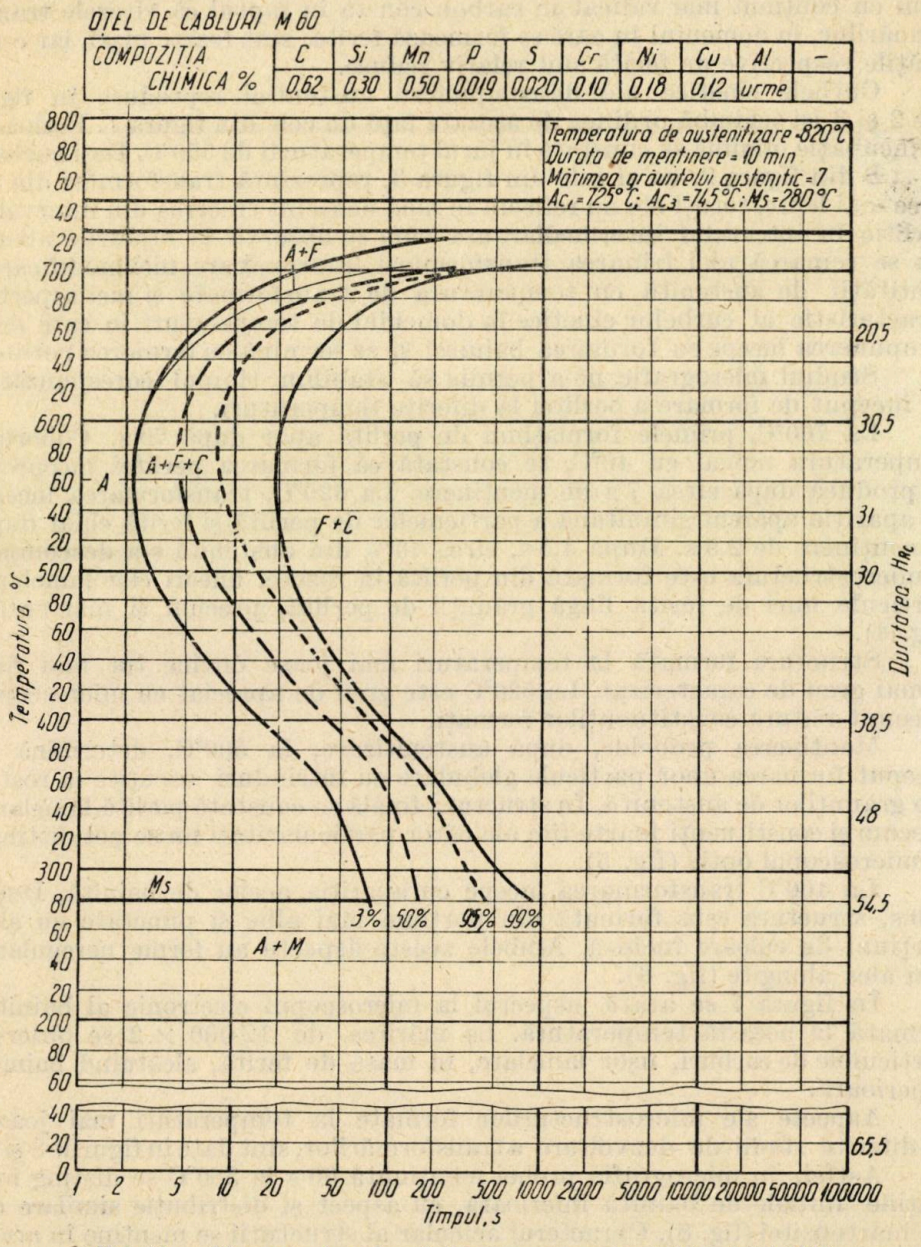



Fig. 11. — Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul M60.

Aspecte ale microstructurii probei menținută la 340°C timp de 7 min se arată, așa cum se observă la microscopul electronic, în figura 10, în care se observă clar elementele bainitei inferioare.

Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul M60 este dată în figura 11. În legătură cu această diagramă este cazul să menționăm următoarele : intervalele perlitic și bainitic nu se pot delimita clar, aceasta întrucît nici cercetările termomagnetice și nici cele microscopice nu ne-au furnizat date corespunzătoare pentru aceasta.

Remarcăm de asemenea poziția liniei izoaustenitice de 95%, în comparație cu cea de 99% austenită descompusă, fapt care arată că, mai ales în domeniul de temperaturi de 450—650°C, viteza transformării ultimelor cantități de austenită devine relativ foarte mică, ceea ce întîrzie sensibil terminarea proceselor de descompunere. Acest fapt trebuie avut în vedere în special la determinarea duratelor proceselor de patentare, cu scopul de a se evita formarea unei structuri cu urme de martensită, care poate să determine coborîrea caracteristicilor de plasticitate.

Pentru a avea date mai precise asupra timpilor necesari pentru începerea și desăvîrșirea proceselor de descompunere a austenitei, în tabela 3 se dau valorile medii ale acestor mărimi, obținute în cazul șarjei studiate de noi.

*Tabela 3*

**Valorile perioadelor de incubație ($t_3$) și ale intervalelor de timp corespunzătoare descompunerii în proporție de 50% ($t_{50}$), 95% ($t_{95}$) și complete ($t_{99}$) a austenitei în oțelul M60 la diferite temperaturi**

| $\tau$ °C | $t_3$ s | $t_{50}$ s | $t_{95}$ s | $t_{99}$ s | $\tau$ °C | $t_3$ s | $t_{50}$ s | $t_{95}$ s | $t_{99}$ s |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 700 | 28,0 | 180,0 | 250,0 | 370,0 | 450 | 5,0 | 15,0 | 30,0 | 40,0 |
| 650 | 4,0 | 8,0 | 13,5 | 35,0 | 400 | 13,0 | 40,0 | 75,0 | 90,0 |
| 600 | 2,5 | 5,0 | 8,0 | 20,5 | 350 | 45,0 | 95,0 | 200,0 | 240,0 |
| 550 | 2,0 | 5,0 | 8,0 | 17,5 | 300 | 65,0 | 140,0 | 330,0 | 500,0 |
| 500 | 2,5 | 7,5 | 13,0 | 24,0 | | | | | |

## IV. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN OȚELUL OSC8

Probele din oțelul OSC8 au fost austenitizate la 800°C, timp de 10 min. Transformarea a fost studiată la temperaturi cuprinse între 700 și 200°C.

Granulația reală a austenitei a fost corespunzătoare punctajului 7.

Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei subrăcite se dau în figurile 12 și 13.

După cum s-a constatat prin analiza microscopică, la 700°C formarea perlitică începe după 40 s de menținere.

La 600°C, perlita apare după 7 s, pe cînd la 620°C, începutul transformării se produce cu precipitarea aparent simultană a feritei și perlitei. În microstructura probei menținută 10 s la 620°C se observă formarea masivă a perlitei, formațiuni subțiri de ferită cu dimensiuni relativ mici la limitele

grăunţilor şi insule de martensită produsă la răcirea austenitei netransformate la menţinere (fig. 14).

În structura probelor tratate izoterm la 600° şi 580°C se observă atît în stadiile iniţiale, cît şi în microstructura finală, prezenţa unor par-

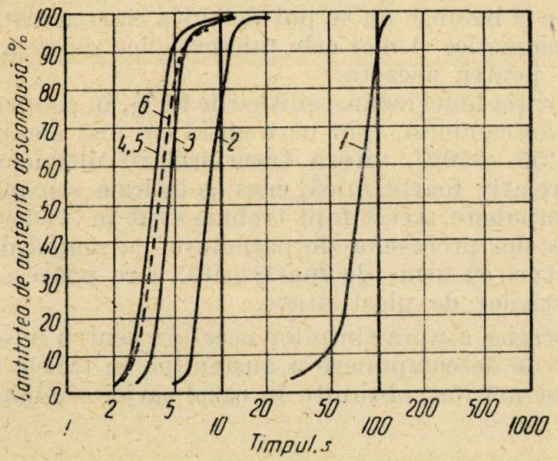



Fig. 12. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul OSC8 la temperaturile de: *1* — 700; *2* — 660; *3* — 620; *4* — 600; *5* — 580; *6* — 500°C.

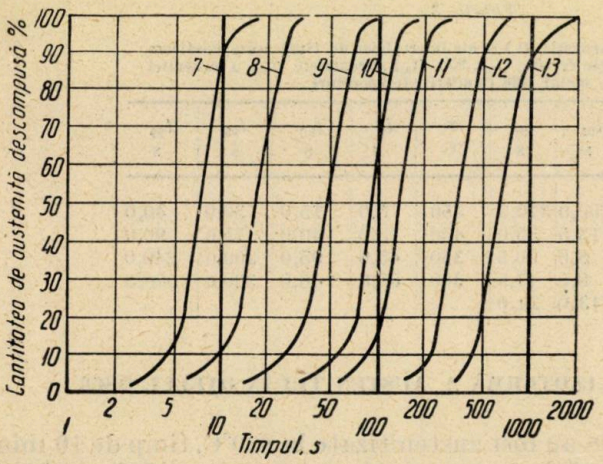



Fig. 13. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei în oţelul OSC8 la temperaturile de: *7* — 460; *8* — 420; *9* — 380; *10* — 360; *11* — 340; *12* — 300; *13* — 260°C.

ticule de ferită. Prezenţa feritei, mai ales în probele călite izoterm la 580°C, se poate atribui vitezei insuficiente de răcire pentru a se evita interceptarea curbei de început de formare a acestui constituent la temperatură mai ridicată.

La temperatură mai joasă, structura finală devine foarte fină şi nu se pot preciza complet elementele ei. Astfel, la 500°C, structura formată după 50 s are aspectul reprodus în figura 15.

La microscopul electronic se poate distinge clar perlita fin lamelară şi o cantitate mică de ferită la un colţ al micrografiei (fig. 16).

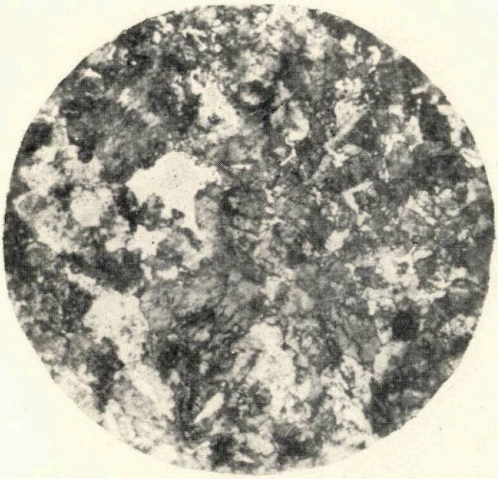


Fig. 14. — Microstructura oțelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min și menținut 10 s la 620°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 : 1).

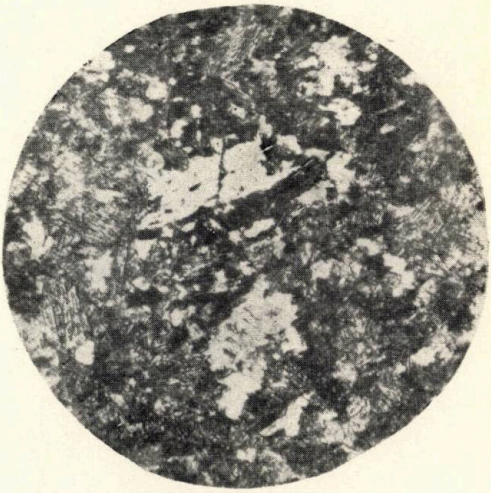


Fig. 15. — Microstructura oțelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min și menținut 50 s la 500°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 : 1).

Fig. 16. — Microstructura oțelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min și menținut 50 s la 500°C. Perlită lamelară fină și ferită (mărit 6 200 × 2 : 1).

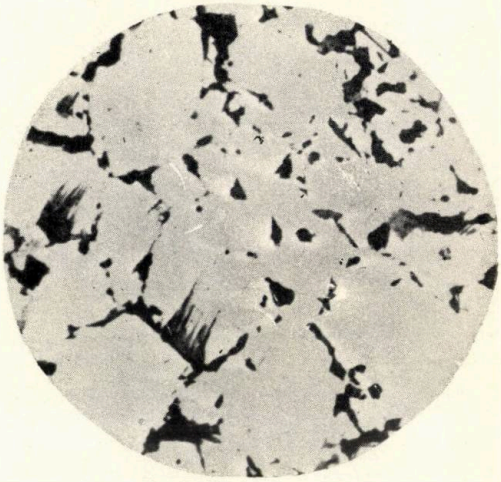


Fig. 17. — Microstructura oțelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min și menținut 6 s la 450°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 : 1).

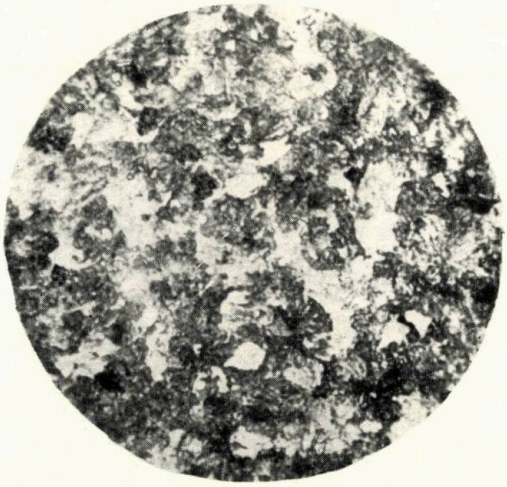


Fig. 18. — Microstructura oţelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min şi menţinut 50 s la 450°C. Atac cu nital 2% (mărit 500 : 1).

Fig. 19. — Microstructura oţelului OSC8 austenitizat la 800°C, timp de 10 min şi menţinut 50 s la 450°C. Bainită şi perlită (mărit 6 200 × 2 : 1).

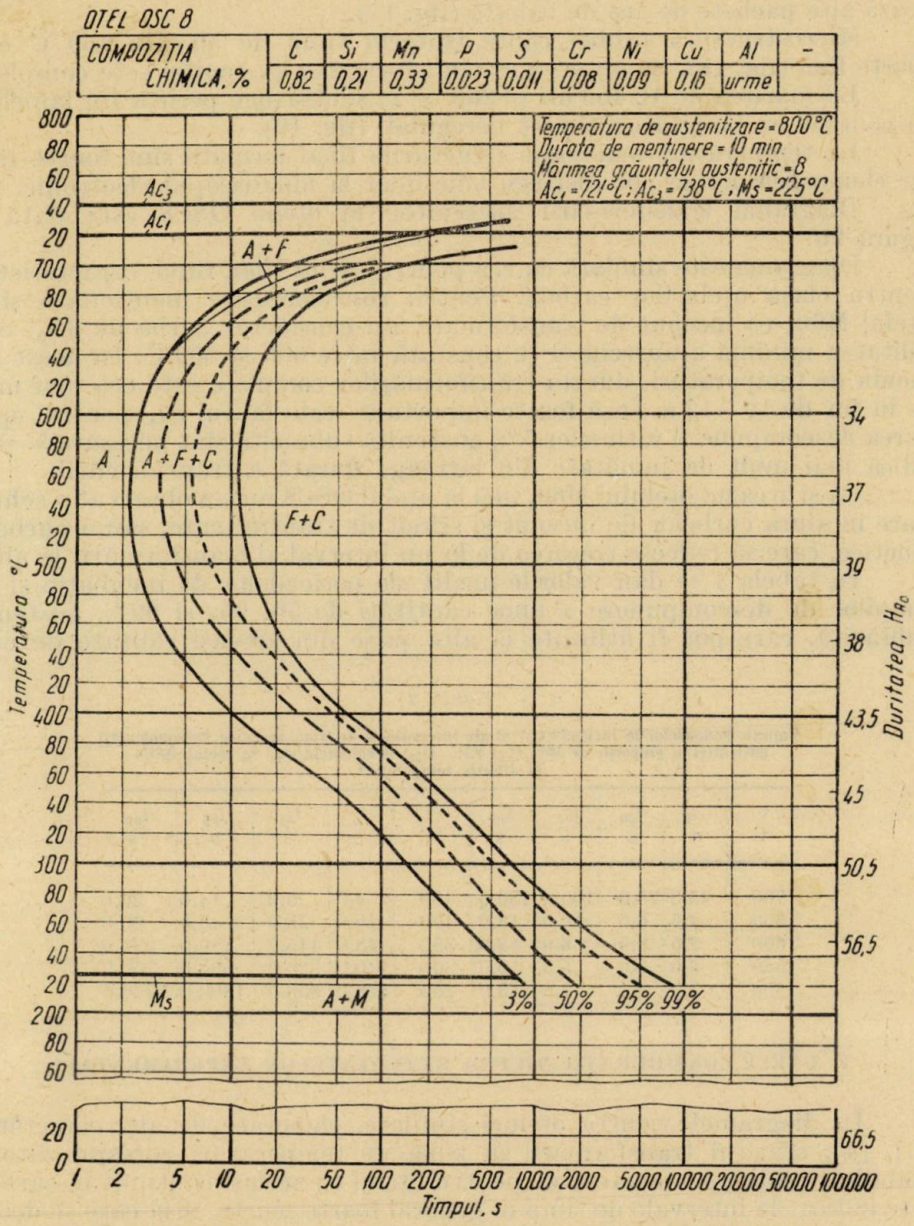



Fig. 20. — Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul OSC8.

La 450°C, transformarea este iniţiată de apariţia bainitei în jurul grăunţilor de austenită. De la baza unor laturi ale acestei reţele se detaşează alte pachete de ace de bainită (fig. 17).

Microstructura probei călite izoterm timp de 50 s la 450 °C este foarte fină (fig. 18). Se observă că transformarea austenitei este completă.

La mărirea de 12 400 ori (6 200 × 2) se distinge perlita fin lamelară în contact cu bainita cu aspect neregulat (fig. 19).

La temperaturi mai joase structurile final formate sînt foarte fine, iar elementele lor se pot distinge bine doar la microscopul electronic.

Diagrama transformării austenitei în oţelul OSC8 este dată în figura 20.

Diagrama este similară cu cea pentru oţelul M60, fiind caracteristică pentru clasa oţelurilor carbon. Pentru considerentele menţionate şi la oţelul M60, ca început de transformare am considerat curba de 3%. Stabilitatea minimă a austenitei se constată între 600 şi 500°C. În acest domeniu de temperaturi, durata transformărilor complete este cea mai mică — în jur de 10—13 s. Însă foarte important este faptul că, pentru epuizarea descompunerii ultimelor 5% austenită subrăcită sînt necesare 5—8 s, adică mai mult de jumătate din întreaga durată a transformării.

Ca şi în cazul oţelului M60, nici la oţelul OSC8 nu s-a observat o schimbare în alura curbelor de început şi sfîrşit de transformare, sau a curbelor cinetice, care să reflecte trecerea de la un interval al transformării la altul.

În tabela 4 se dau valorile medii ale perioadelor de incubaţie şi ale timpilor de descompunere a unor cantităţi de 50, 95, şi 99% austenită subrăcită, care pot fi utilizate la alte şarje din aceeaşi calitate de oţel.

*Tabela 4*

**Valorile perioadelor de incubaţie ($t_3$) şi ale intervalelor de timp necesare descompunerii austenitei în proporţie de 50% ($t_{50}$) 95% ($t_{95}$) şi complete ($t_{99}$) în oţelul OSC8 la diferite temperaturi**

| $\tau$ °C | $t_3$ s | $t_{50}$ s | $t_{95}$ s | $t_{99}$ s | $\tau$ °C | $t_3$ s | $t_{50}$ s | $t_{95}$ s | $t_{99}$ s |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 700 | 25,0 | 75,0 | 100,0 | 130,0 | 450 | 4,0 | 9,0 | 14,0 | 20,0 |
| 650 | 4,5 | 6,5 | 10,0 | 18,0 | 400 | 10,0 | 28,0 | 45,0 | 60,0 |
| 600 | 2,5 | 3,5 | 6,0 | 12,0 | 350 | 48,0 | 115,0 | 180,0 | 230,0 |
| 550 | 2,0 | 3,0 | 5,5 | 10,0 | 300 | 140,0 | 320,0 | 550,0 | 700,0 |
| 500 | 2,5 | 4,5 | 7,5 | 13,0 | 250 | 420,0 | 850,0 | 1800,0 | 2700,0 |

## V. UNELE CONSIDERAŢII ASUPRA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

În diagramele pentru oţeluri similare, elaborate de alţi cercetători [3], [4], sfîrşitul transformării în zona de temperaturi corespunzătoare stabilităţii minime a austenitei, pentru oţelul cu acelaşi conţinut în carbon, este indicat la intervale de timp în general foarte scurte, însă care se deosebesc substanţial între ele.

Astfel, într-un oţel cu 0,75—0,76% carbon, după austenitizarea la 800 ... 810°C, transformarea austenitei subrăcite la 500°C se termină,

conform datelor lui G. Delbart, A. Constant și A. Clerc [3], după 10 s; considerînd însă indicațiile lui F. Wever, A. Rose, W. Peter, W. Strassburg și L. Rademacher, transformarea la această temperatură s-ar încheia după circa 3 s [4]. De altfel, diagramele se deosebesc și prin amplasarea zonei de stabilitate minimă a austenitei subrăcite.

Din punct de vedere al compoziției chimice, oțelurile diferă prin aceea că Delbart, Constant și Clerc au folosit un oțel cu 0,75% Mn și 0,56%Cu, pe cînd cercetătorii germani au lucrat cu un oțel conținînd doar 0,29% Mn și 0,17% Cu.

Conținutul mai ridicat de mangan influențează, cum se vede, cinetica transformării în sensul constatat. În ceea ce privește cuprul, după cum se știe [5], în proporțiile indicate el nu influențează cinetica transformării.

Reiese deci că poziția curbelor izoaustenitice este sensibil influențată de proporția în care intră unele elemente în compoziția oțelului carbon, fără ca astfel acele elemente să influențeze sensibil și alte proprietăți ale oțelului.

Aceasta explică și poziția curbelor izoaustenitice pe diagramele transformării izoterme în oțelurile studiate de noi.

Rezultatele cercetărilor noastre sînt în bună concordanță cu datele menționate mai înainte [3], [4]. Conținutul mai ridicat de mangan (0,5%) în oțelul M60 are o influență sensibilă asupra poziției curbelor diagramei acestui oțel, la care transformarea completă (99% austenită transformată) între 600 și 500°C se constată la durate de menținere în jur de 20 s.

Diagrama oțelului OSC8 se caracterizează prin situarea mult mai la stînga a curbelor izoaustenitice; aceasta se datorește atît conținutului mai ridicat în carbon, cît și prezenței unei cantități mai reduse de mangan. Această diagramă corespunde, în general, cu datele obținute de alți cercetători din țară [1].

Subliniem însă din nou faptul că, pentru transformarea ultimelor 5% de austenită subrăcită sînt necesare, în cazul ambelor oțeluri, durate de timp echivalente cu cele necesare pentru descompunerea primelor cantități de 50% de austenită subrăcită, la temperaturi în domeniul de 450—650°C.

Cercetările noastre nu au confirmat însă existența unor puncte critice în jurul temperaturii de 440°C, atît pe curbele de început, cît și pe cele de sfîrșit de transformare a austenitei subrăcite în oțelurile carbon cercetate, așa cum au semnalat alți cercetători la oțelul cu 0,8 și 0,9%C [1].

De altfel, prin poziția lor, aceste puncte sînt situate în cadrul intervalului intermediar, în domeniul în care, conform numeroaselor cercetări efectuate, transformarea începe prin reacție bainitică și se termină prin formarea perlitei.

În acest domeniu de temperaturi nu au loc modificări critice nici ale aspectelor microstructurale, nici ale mecanismului și energiei libere ale transformării. Din punctul de vedere al teoriei generale a transformărilor de faze în oțeluri, prezența unor asemenea puncte nu poate fi justificată [10]—[12].

## CONCLUZII

Rezultatele experimentale expuse şi analiza lor ne-au permis să stabilim următoarele concluzii:

1. Descompunerea izotermă a austenitei în oţelurile de cabluri studiate are loc cu viteză, în general, foarte mare, mai ales la temperaturi în jurul celor la care se face în practică patentarea.

2. În intervalul perlitic şi în partea superioară a intervalului intermediar, transformarea ultimelor cantităţi de 5% austenită descompusă se produce în perioade de timp echivalente cu cele necesare descompunerii primelor cantităţi de 50% austenită subrăcită.

3. Prezenţa manganului, chiar în proporţii mai mici decît cele în care el se consideră de obicei element de aliere, are influenţă asupra cineticii transformării austenitei subrăcite, în intervalul de temperaturi 450 — 650° şi anume întîrzie sfîrşitul transformărilor.

4. În jurul temperaturii de 440°C (adică în domeniul superior al intervalului intermediar), pe curbele de început şi sfîrşit de transformare a austenitei subrăcite în oţelurile studiate nu s-a constatat nici un punct critic, aşa cum s-a indicat de alţi cercetători [1] în cazul oţelului OSC8.

5. Pentru călirea izotermă corectă sînt necesare menţineri prin care să se asigure descompunerea completă a austenitei subrăcite, fapt care trebuie considerat în practica de patentare a sîrmelor, ale căror caracteristici mecanice de rezistenţă şi plasticitate pot fi influenţate defavorabil, de prezenţa urmelor de martensită în structura oţelului.

*Primită la redacţie la data de 15 mai 1963*

## К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

### РЕЗЮМЕ

Рассмотрение опытных данных позволило авторам вывести следующие заключения:

1. Изотермическое превращение аустенита в исследованных кабельных сталях протекает, в основном, с очень большой скоростью, в особенности при температурах, близких к температурам, при которых практически происходит патентирование.

2. В перлитном интервале и в верхней части промежуточного интервала превращение последних 5% превращенного аустенита происходит в периоды времени, эквивалентные тем, которые необходимы для распада первых 50% переохлажденного аустенита.

3. Присутствие марганца, даже в количествах меньших тех, при которых он обычно считается легирующим элементом, оказывает влияние на кинетику превращения переохлажденного аустенита в температурном интервале 450—650°, а именно, задерживает окончание превращения.

4. Около 440°С (т.е. в области, расположенной выше промежуточного интервала), на кривых начала и конца превращения переохлажденного аустенита в исследуемых сталях не было обнаружено ни одной критической точки, что было указано и другими исследователями [1] для стали OSC 8.

5. Для правильной изотермической закалки необходимы выдержки, которые бы обеспечивали полное превращение переохлажденного аустенита. Это следует учитывать в практике патентирования проволок, на прочность и пластичность которых может неблагоприятно влиять присутствие следов мартенсита в структуре стали.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита и стали М60 при температурах: *1*—700; *2*—660; *3*—620; *4*—580°С. Аустенитизация при 820°С в течение 10 мин.

Рис. 2. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали М60 при температурах: *5*—540; *6*—500; *7*—460; *8*—420°С. Аустенитизация при 820°С в течение 10 мин.

Рис. 3. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита в стали М60 при температурах: *9*—380; *10*—360; *11*—340; *12*—320; *13*—280°С. Аустенитизация 820°С в течение 10 мин.

Рис. 4. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 4,5 сек. при 620°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 5. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 90 сек. при 500°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 6. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 150 сек. при 400°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 7. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 150 сек. при 400°С (× 12 000 × 2).

Рис. 8. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 60 сек. при 380°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 9. — Микруструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 420 сек. при 340°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 10. — Микроструктура стали М60, аустенитизированной при 820°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 420 сек. при 340°С. Бейнит (×12 000×2).

Рис. 11. — Диаграмма изотермического превращения аустенита в стали М60.

Рис. 12. — Кинетические кривые изотермического превращения аустенита в стали OSC8 при температурах: *1*—700; *2*—660; *3*—620; *4*—600; *5*—580; *6*—500°С.

Рис. 13. — Кривые изотермического распада аустенита в стали OSC8 при температурах: *7*—460; *8*—420; *9*—380; *10*—360; *11*—340; *12*—300; *13*—260°С.

Рис. 14. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 10 сек. при 620°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 15. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 50 сек. при 500°С. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 16. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°С в течение 10 мин. и выдерживавшейся 50 сек. при 500°С. Тонкий пластинчатый перлит и феррит (× 6 200 × 2).

Рис. 17. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°C в течение 10 мин. и выдерживавшейся 6 сек. при 450°C. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 18. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°C в течение 10 мин. и выдерживавшейся 50 сек. при 450°C. Травление 2 % ниталем (× 500).

Рис. 19. — Микроструктура стали OSC8, аустенитизированной при 800°C в течение 10 мин. и выдерживавшейся 50 сек. при 450°C. Бейнит и перлит (× 6200 × 2).

Рис. 20. — Диаграмма изотермического превращения аустенита в стали OSC8.

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION DE L'AUSTÉNITE DANS LES ACIERS AU CARBONE

### RÉSUMÉ

Les résultats expérimentaux exposés et leur analyse ont permis aux auteurs de tirer les conclusions suivantes :

1. La décomposition de l'austénite dans les aciers pour câbles étudiés a lieu à une vitesse généralement très grande, surtout à des températures voisines de celles rencontrées dans la pratique du patentage.

2. Dans l'intervalle perlitique et dans la partie supérieure de l'intervalle intermédiaire, la transformation des derniers 5% d'austénite décomposée se produit dans des périodes de temps équivalentes à celles nécessaires à la décomposition des premiers 50% d'austénite surfondue.

3. La présence du manganèse, même en proportions inférieures à celles où il est considéré d'ordinaire comme un élément d'alliage, influe sur la cinétique de la transformation de l'austénite surfondue, dans l'intervalle de température 450—650°C, en retardant la fin des transformations.

4. Autour de la température de 440°C (c'est-à-dire dans le domaine supérieur à l'intervalle intermédiaire), on n'a constaté, sur les courbes de début et de fin de la transformation, aucun point critique, ainsi que d'autres chercheurs [1] l'ont indiqué dans le cas de l'acier OSC 8.

5. Pour une trempe isotherme correcte, il faut utiliser des durées capables d'assurer la décomposition complète de l'austénite surfondue, ce dont il faut tenir compte dans la pratique du patentage des fils d'acier, dont les caractéristiques mécaniques de résistance et de plasticité peuvent être défavorablement influencées par la présence des traces de martensite dans la structure de l'aciér.

### EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier M60 aux températures de : *1* — 700 ; *2* — 660 ; *3* — 620 ; *4* — 580°C. Austénitisation à 820°C, durant 10 min.

Fig. 2. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier M60 aux températures de : *5* — 540 ; *6* — 500 ; *7* — 460 ; *8* — 420°C. Austénitisation à 820°C, durant 10 min.

Fig. 3. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier M60 aux températures de : *9* — 380 ; *10* — 360 ; *11* — 340 ; *12* — 320 ; *13* — 280°C. Austénitisation à 820°C durant 10 min.

Fig. 4. — Microstructure de l'acier M60, austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 4,5 s à 620°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 5. — Microstructure de l'acier M60 austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 90 s à 500°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 6. — Microstructure de l'acier M60 austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 150 s à 400°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 7 — Microstructure de l'acier M60 austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 150 s à 400°C. Attaque au nital 2% (× 12 000 × 2).

Fig. 8. — Microstructure de l'acier M60 austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 60 s à 380°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 9 — Microstructure de l'acier M60, austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 420 s à 340°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 10. — Microstructure de l'acier M60, austénitisé à 820°C, durant 10 min et maintenu 420 s à 340°C. Bainite (× 12 000 × 2).

Fig. 11. — Diagramme de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier M60.

Fig. 12. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier OSC 8 aux températures de : *1* — 700 ; *2* — 660 ; *3* — 620 ; *4* — 600 ; *5* — 580 ; *6* — 500°C.

Fig. 13. — Courbes cinétiques de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier OSC 8 aux températures de : *7*—460 ; *8*—420 ; *9*—380 ; *10*—360 ; *11*—340 ; *12*—300 ; *13*—260°C.

Fig. 14. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800°C, durant 10 min et maintenu 10 s à 620°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 15. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800°C, durant 10 min et maintenu 50 s à 500 °C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 16. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800°C, durant 10 min et maintenu 50 s à 500°C. Perlite lamellaire fine et ferrite (× 6 200 × 2).

Fig. 17. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800°C, durant 10 min et maintenu 6 s à 450°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 18. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800°C, durant 10 min et maintenu 50 s à 450°C. Attaque au nital 2% (× 500).

Fig. 19. — Microstructure de l'acier OSC 8 austénitisé à 800 °C, durant 10 min et maintenu 50 s à 450°C. Bainite et perlite (× 6 200 × 2).

Fig. 20. — Diagramme de la transformation isotherme de l'austénite dans l'acier OSC 8.

## BIBLIOGRAFIE


1. T. DUMITRESCU, C. St. IONESCU, M. SOLACOLU, St. cerc. metalurg. VI, *1*, 33—50; VI, *4*, 395—412 (1961).
2. * * * *Atlas of Isothermal Transformation Diagrams of B. S. En. Steels.* London, 1949.
3. G. DELBART, A. CONSTANT, A. CLERC, *Courbes de transformations des aciers de fabrications française.* Saint-Germain en Laye, 1953, 1956, 1960.
4. F. WEVER, A. ROSE, W. PETER, W. STRASSBURG, L. RADEMACHER, *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle.* Düsseldorf, 1954, 1956, 1958.
5. А. А. ПОПОВА, А. Е. ПОПОВА, *Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.* Машгиз, Москва—Свердловск, 1961.
6. Л. И. КОГАН, Р. И. ЕНТИН, *Физика металлов и металловедение*, **12**, *2*, 204—207, (1961).
7. А. Б. СМИРНОВА, Новые методы испытания металлов (ТНИИКМ), **19**, 149—159 (1961).
8. E. NEUMAN, H. KOFLER, Radex Rundschau, *6*, 747—773 (1961).
9. B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, L. STAICU, Cercetări de metalurgie (ICEM), (1963) (sub tipar).
10. Ж. С. УМАНСКИЙ, Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, М. Е. БЛАЙТЕР и др., *Физические основы металловедения.* Машгиз, Москва, 1955.
11. A. P. GULEAEV, *Tratamentul termic al oțelului.* Ed. tehnică, București, 1962.
12. Р. И. ЕНТИН, *Превращения аустенита в стали.* Металлургиздат, Москва, 1960.

# RELAȚII ÎNTRE MICRODURITATE, LĂRGIMEA BENZII INTERZISE ȘI DISTANȚA INTERATOMICĂ LA COMPUȘII DE TIP $A^{II}$ $B^{VI}$

DE

E. CRUCEANU și S. IONESCU-BUJOR

Încă din anul 1926 V. M. Goldschmidt [1] a stabilit că duritatea $H$ în cadrul unei clase de substanțe cu anumită structură variază după relația

$$H = s\, e_A\, e_X\, r^{-m},$$

în care $e_A$ și $e_X$ reprezintă valențele ionilor sau atomilor $A$ și $X$, $s$ și $m$ sînt constante, iar $r$ este distanța interatomică. În această formulă $H$ reprezintă duritatea la zgîriere și se exprimă în numere Mohs. Cercetări recente [2] au arătat că relația lui Goldschmidt $H = \text{const.}\ r^{-m}$ se verifică pentru o serie de substanțe cu structura diamantului sau a sfaleritei și atunci cînd $H$ reprezintă microduritatea măsurată cu ajutorul indentorului Knoop. În acest caz, G. A. Wolff și colaboratorii [2] au arătat că constanta $m$ primește pentru elementele grupei IV $B$ și compușii de tipul $A^{III}$ $B^{V}$ valorile 5 și 9, respectiv.

Încercarea întreprinsă de aceiași cercetători de a stabili o relație, între lărgimea zonei interzise și distanța interatomică, asemănătoare aceleia stabilită de Goldschmidt pentru microduritate, în cazul grupului de compuși de tipul $A^{III}$ $B^{V}$, nu a dus la rezultatele așteptate, observîndu-se pentru aceștia o deviație de la liniaritate.

Scopul lucrării de față este de a verifica valabilitatea relației lui Goldschmidt în cazul compușilor $A^{II}$ $B^{VI}$, de a determina pentru această clasă de compuși valoarea constantei $m$ precum și de a stabili eventuala dependență a lărgimii benzii interzise de distanța interatomică din compușii studiați.

Negăsind în literatura de specialitate date privitoare la duritatea compușilor ZnSe, ZnTe, HgSe și HgTe, în lucrarea prezentă, utilizînd di-

ferite metode, s-au obţinut eşantioane din aceşti compuşi şi s-au efectuat măsurători de microduritate.

S-a utilizat microdurimetrul PMT-3 prevăzut cu o piramidă de diamant cu unghiul la vîrf între laturile opuse de 136° *). Microduritatea s-a determinat pentru fiecare compus ca media a 50 măsurători, greutatea variind între 30 şi 100 grame, domeniu în care microduritatea, practic, nu depindea de sarcina aplicată. La greutăţi mai mari de 100 grame, marginile urmelor produse de indentor fisurau, în special, în cazul compuşilor HgSe şi HgTe.

Măsurătorile au fost efectuate pe eşantioane de ZnSe obţinute prin metoda descrisă în [4]; microduritatea s-a determinat atît pe monocristale cît şi pe eşantioane policristaline, obţinîndu-se valori apropiate de aproximativ 183 unităţi Knoop.

În cazul telururii de zinc, măsurătorile s-au făcut pe suprafeţele monocristaline de clivaj ale unor eşantioane cu structura de tip sfaleritic, obţinute din topitură după metoda descrisă în [5]. Analiza roentgenostructurală a demonstrat că suprafeţele de clivaj ale ZnTe constituie planuri (110), iar măsurătorile de microduritate au dat o valoare de $78 \pm 3$ unităţi Knoop.

Tot din topitură [6] au fost obţinute monocristale de HgSe pe a căror suprafaţă de clivaj, determinată roentgenografic **) a fi un plan (100), s-au făcut măsurători de microduritate.

Monocristalele de telurură de mercur au fost obţinute prin metoda Bridgman-Stockbarger, iar măsurătorile de microduritate al căror rezultat este prezentat în tabela 1 s-au efectuat pe planul de clivaj (110).

*Tabela 1*

| Nr. | Compusul | Metoda obţinerii eşantionului | Planul pe care s-au efectuat măsurătorile | $H_{Knoop}$ | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ZnSe | fază gaz | Plan apropiat de (0001) | $183 \pm 6$ | Valori obţinute în lucrarea de faţă |
| 2 | ZnTe | topitură | (110) | $78 \pm 3$ | |
| 3 | HgSe | idem | (100) | $28 \pm 3$ | |
| 4 | HgTe | idem | (110) | $21 \pm 1$ | |
| 5 | ZnS | — | (110) | $178 \pm 27$ | Date din literatură [2] |
| 6 | CdS | — | $(10\bar{1}0)$ | $80 \pm 3$ | |
| 7 | CdSe | — | $(10\bar{1}0)$ | $66 \pm 6$ | |

După cum se vede din figura 1 (curba *1*), în care se prezintă dependenţa $\lg H = f(\lg r)$, datele obţinute în lucrarea de faţă, precum şi cele aflate

*) Unităţile în care se obţin rezultatele măsurătorilor la aparatul PMT-3 sînt unităţi Vickers. Utilizînd datele lucrării [3] ele au fost transformate în unităţi Knoop.

**) Determinarea roentgenografică a indicilor cristalografici ai planelor de clivaj pentru compuşii HgSe, HgTe şi ZnTe a fost efectuată de tov. N. Nistor.

în literatură [2], se așază cu o oarecare aproximație pe o dreaptă reprezentată de relația lui Goldschmidt $H = C.r^{-m}$, în care $m \approx 13$, iar $C$ este o constantă.

Faptul că punctele reprezentative pentru o serie de compuși nu se înscriu pe dreaptă, probabil, poate fi explicat luînd în considerare atît metodele diferite de obținere a eșantioanelor de diferiți compuși, cît și

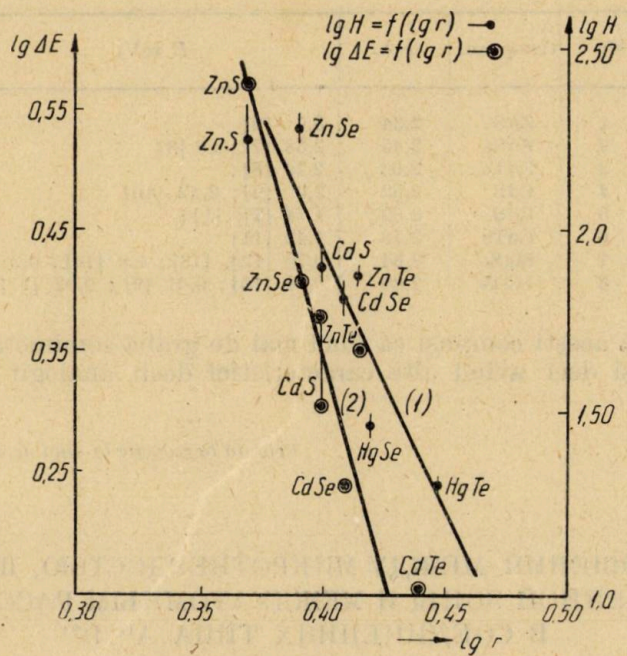



Fig. 1

ținînd seama că măsurătorile s-au efectuat pe diferite plane cristaline ale unor rețele cu structuri deosebite.

Construind cu ajutorul datelor din tabela 2 dependența lg $\Delta E = f(\lg r)$, se observă (fig. 1, curba 2) că valorile lărgimii zonei interzise a compușilor $A^{II}$ $B^{VI}$, determinate în lucrări și prin metode diferite, se înscriu, în general, pe o dreaptă care satisface o relație analogă celei a lui Goldschmidt pentru microduritate.

Panta dreptei indică pentru constanta $p$ din relația $\Delta E = \text{Const.}\ r^{-p}$ valoarea $p \cong 8$. O excepție o constituie compușii HgSe și HgTe pentru care, considerînd $r_{HgSe} = 2{,}64$ Å și $r_{HgTe} = 2{,}80$ Å, lărgimea bandei interzise ar trebui să aibă, aproximativ, valorile 1,5 eV și 1,1 eV respectiv, ceea ce nu pare să corespundă realității, ținînd seama de proprietățile lor fizice precum și de poziția elementelor constituiente în tabloul lui Mendeleev. E adevărat că într-o serie de lucrări [16], [14] pentru HgSe și HgTe se prezintă din considerente teoretice valori ale lărgimii benzii interzise apropiate de cele de mai sus, însă tot atît de adevărat este că în lucrările

experimentale [17], [15], s-au găsit valori de multe ori mai mici decît acestea ( tabela 2).

Excepţia observată în cazul compuşilor HgSe şi HgTe poate fi, probabil, explicată prin rezultatele obţinute în lucrările recente [18], [19],

*Tabela 2*

| Nr. | Compusul | $r$(Å) | $E$ (eV) |
|---|---|---|---|
| 1 | ZnS | 2,34 | 3,7 [2] |
| 2 | ZnSe | 2,45 | 2,58 [7]; 2,6 [8] |
| 3 | ZnTe | 2,63 | 2,26 [8]; |
| 4 | CdS | 2,52 | 2,0 [9]; 2,42 [10] |
| 5 | CdSe | 2,62 | 1,74 [7], [11] |
| 6 | CdTe | 2,78 | 1,42 [11] |
| 7 | HgSe | 2,64 | 0,70 [12], [13]; 1,0 [14]; 0,2 [15] |
| 8 | HgTe | 2,80 | 0,50 [16]; 0,01 [9]; 0,02 [17] |

care clasifică aceşti compuşi ca fiind mai de grabă semimetale decît semiconductori şi deci avînd alte caracteristici decît analogii lor din grupa respectivă.

*Primită la redacţie la data de 3 iunie 1963*

## СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МИКРОТВЕРДОСТЬЮ, ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И МЕЖДУАТОМНЫМ РАССТОЯНИЕМ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{II}$ $B^{VI}$

### РЕЗЮМЕ

С целью проверки применимости правила Гольдшмидта относительно зависимости между микротвердостью и междуатомным расстоянием для группы соединений типа $A^{II}$ $B^{VI}$, в настоящей работе были исследованы соединения ZnTe, HgTe, ZnSe, HgSe и определена их микротвердость.

Измерения микротвердости производились при помощи прибора ПМТ-3 на плоскостях скола этих соединений, определенных рентгенографическим путем. В работе указывается, что зависимость Гольдшмидта $H = C.r^{-m}$ соблюдается для соединений $A^{II}$ $B^{VI}$ при условии, если значение константы $m$ принимать равным приблизительно 13. Указывается также, что между шириной запрещенной зоны соединений $A^{II}$ $B^{VI}$ и их междуатомным расстоянием существует зависимость, аналогичная установленной Гольдшмидтом для микротвердости.

# RELATIONS ENTRE LA MICRO-DURETÉ, LA LARGEUR DE LA BANDE INTERDITE ET LA DISTANCE INTERATOMIQUE DANS LES COMPOSÉS DU TYPE $A^{II}$ $B^{VI}$


## RÉSUMÉ

Dans l'intention de vérifier la validité de la règle de Goldschmidt concernant la relation entre la micro-dureté et la distance interatomique dans le cas des composés du type $A^{II}$ $B^{VI}$, les auteurs ont étudié dans ce travail les composés ZnTe, HgTe, ZnSe et HgSe, dont ils ont déterminé la micro-dureté.

Les mesures de micro-dureté ont été effectuées au moyen de l'appareil PMT-3 sur les plans de clivage, déterminés radiographiquement, de ces composés. Les auteurs montrent que l'on satisfait à la relation de Goldschmidt $H = C.r^{-m}$ dans le cas des composés $A^{II}$ $B^{VI}$ et déterminent la valeur de la constante $m$ comme étant égale à environ 13. Ils montrent, en outre, que la largeur de la zone interdite des composés $A^{II}$ $B^{VI}$ et leur distance interatomique sont liées par une relation similaire à celle que Goldschmidt a établie pour la micro-dureté.


## BIBLIOGRAFIE


1. V. M. GOLDSCHMIDT, Norske Vod. Akad. Oslo Skr, Mat. Nat. kl., *8*, 102 (1926).
2. G. A. WOLFF, L. TOMAN, jr. N. J. FIELD., J. C. CLARK, Halbleiter und Phosphore, Braunschweig, 1958.
3. * * *, *Conversion chart for Microhardness*, Mater. Design Engineering, **51**, *1* (1960).
4. Е. КРУЧАНУ, Ю. Д. ЧИСТЯКОВ, Ж. Кристаллограф, **5**, 3 (1960).
5. E. CRUCEANU, Rev. Physique, **VI**, *2* (1961).
6. E. CRUCEANU, N. NISTOR, St. cerc. fiz., XIV, *5* 1963 (risc normal!).
7. * * *, *Selected Constants*, Paris, 1961.
8. E. CRUCEANU, *Obținerea și studierea unor compuși semiconductori de tipul* $A^{II}$ $B^{VI}$. Lucrare de disertație, Moscova, 1960.
9. W. D. LAWSON, S. NIELSEN, A. S. YOUNG, Solid State Physics, Electr. Tel. vol. 2, part. 2.
10. E. MOLLWO, Reichsber. Physik, **1**, *1* (1944).
11. R. H. BUBE, Phys. Rev., **98**, 431 (1955).
12. C.H.L. GOODMAN, Proc., Phys. Soc. (London), B 67, 258 (1954).
13. O. M. SOROKIN, J. Tech. Phys., **28**, 1413 (1958).
14. G. A. BUSCH, Nuovo Cimento, suppl. **VII**, *2* (1958).
15. G. B. WRIGHT și colab., Bull. Amer. Phys. Soc., II, **6**, *2* (1961).
16. J. P. SUCHET, J. Phys. Chem. Solids, 16, *3/4* (1960).
17. J. BLACK, S. M. KU, H. T. MINDEN, J. Electroch. Soc., **105**, *12* (1958).
18. T. C. HARMAN, A. J. STRAUSS, J. Appl. Physics, Suppl. **32**, *10*, 2265 (1961).
19. A. J. STRAUSS și colab., Proceed. Intern. Conf. Phys. semiconduct. Exeter, 1962.

# CERCETĂRI ASUPRA PROTEJĂRII MOLIBDENULUI PRIN SILICIERE

DE

H. COLAN, A. DOMŞA, A. PÁLFALVI, V. NICOLAE şi L. BOTHA

Molibdenul şi aliajele sale au o bună rezistenţă mecanică la cald, utilizării lor li se opune însă tendinţa pronunţată de oxidare la temperaturi înalte. Tehnica modernă necesită materiale pentru temperaturi peste 1 000°C, iar molibdenul se oxidează peste limitele tolerabile începînd de la 500°C. La 300° pe suprafaţa molibdenului se formează un oxid alb-albăs-

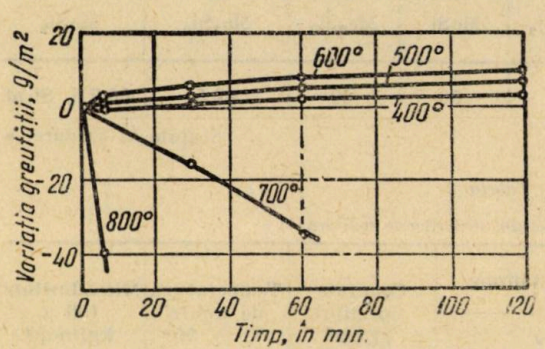



Fig. 1. — Influenţa temperaturii şi duratei de menţinere asupra oxidării molibdenului în aer [2].

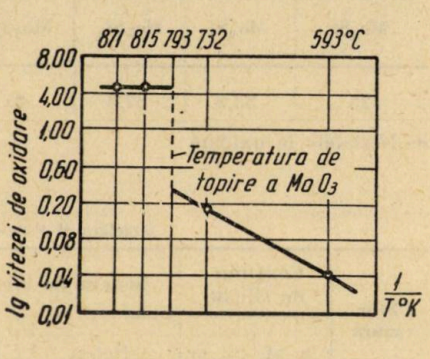



Fig. 2. — Influenţa temperaturii asupra vitezei de oxidare a molibdenului în aer [3].

trui, pe bază de trioxid. Între 400—650°C, stratul constă numai din bioxid, trioxidul format la temperaturi joase transformîndu-se în bioxid la 425°C[1].

Dependenţa oxidării molibdenului de temperatură şi de durata încălzirii [2] se vede în figura 1.

Trioxidul de molibden se topeşte la 795°C şi cu bioxidul dă un eutectic la 777°C. La 795°C are loc astfel o mare creştere a vitezei de oxidare [3], ca urmare a apariţiei fazei lichide (fig. 2).

Din această cauză utilizarea molibdenului ca material rezistent la temperatură sau ca material cu proprietăți fizice speciale este posibilă numai printr-o protejare efectivă a sa împotriva oxidării. Nereușindu-se decît în măsură restrînsă să se mărească stabilitatea la cald prin aliere, s-a urmărit realizarea unor straturi protectoare de suprafață. Deși s-au propus multe metode, numai unele au o oarecare valoare practică, neexistînd un procedeu de protecție la oxidare general aplicabil.

În protejarea molibdenului la oxidare, există mari greutăți din cauza înaltei tensiuni de vapori a trioxidului de molibden, a coeficientului de dilatare redus al molibdenului și din cauza vitezei mari de difuzie a elementelor în molibden la temperaturi înalte. Aceasta din urmă face ușor posibilă diluarea, sărăcirea, stratului de protecție prin menținerea ulterioară în serviciu a pieselor, ca urmare a difuziei intense a elementelor din strat înspre miezul de molibden.

Într-o serie de lucrări [1], [4], [5], [6], [7], [8], sînt tratate metodele utilizate pentru silicierea molibdenului, în sepecial cea în fază gazoasă de $SiCl_4$ și $H_2$. S-a stabilit astfel că straturile de siliciuri sînt cele care rezistă cel mai bine la oxidare pentru temperaturi peste 1 300°C, pînă la 1800°C.

În tabela 1 sînt prezentate siliciurile a căror existență este posibilă. Cele mai bogate în siliciu (peste 40% Si atomic) sînt stabile la oxidare, în special disiliciura de molibden $MoSi_2$.

*Tabela 1*

**Siliciurile de molibden**

| $Mo_3Si$ | $Mo_2Si$ | $Mo_5Si_3$ | $Mo_3Si_2$ | MoSi | $Mo_2Si_3$ | $Mo_3Si_5$ | $MoSi_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 33,3 | 37,5 | 40 | 50 | 60 | 62,5 | 66,7% Si at |
| ← Nestabile la oxidare | | | | | | | Stabile la oxidare → |

*Tabela 2*

**Structura și proprietățile siliciurilor de molibden [4]**

| Siliciura | Conținut de siliciu | | Sistem de cristalizare | | | Greutate specifică gf/cm³ | Temperatură de topire °C ± 50 | Microduritate 100 g kgf/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % at | % gr | Rețea | *a* (Å) | *c* (Å) | | | |
| $Mo_3Si$ | 25,– | 8,9 | cubic A15 | 4,890 | – | 8,4 | 2 050 | 1310 |
| $Mo_5Si_3$ | 37,5 | 14,4 | hexagonal D8 | – | – | 7,5 | 2 100 | – |
| $Mo_3Si_2$ | 40,0 | 16,3 | – | – | – | 7,4 | 2 100 | 1 170 |
| $MoSi_2$ | 66,7 | 36,9 | tetragonal C11b | 3,200 | 7,861 | 6,12 | 2 030 | 1 290 |

În tabela 2 sînt date structura și proprietățile siliciurilor de molibden care au fost identificate precis.

În diagrama Mo-Si (fig. 3) apar identificate doar combinațiile $Mo_3Si$, $Mo_3Si_2$ și $MoSi_2$, pentru ultimele două curba lichidus prezentînd maxime

caracteristice, iar $Mo_3Si$ fiind formată prin reacție peritectică. Se vede de asemenea că solubilitatea siliciului în molibden este la 1 430 și 1 200°C de 0,8, respectiv 0,15%.

Siliciurile de molibden se remarcă prin refractaritate mare (temperaturi de topire peste 2 000°C), duritate cu ceilalți compuși refractari ai

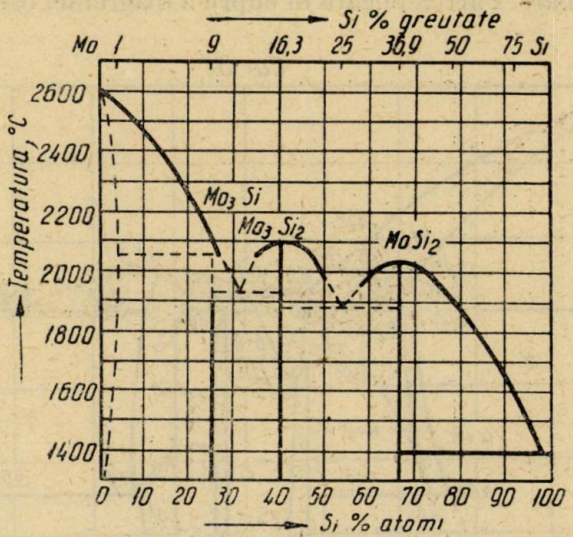



Fig. 3. — Diagrama Mo-Si [4].

molibdenului și cu siliciurile altor metale (tabela 3). De exemplu, pentru o menținere de 4 ore la 1 200°C în aer, $MoSi_2$ are o variație a greutății datorită oxidării de numai +0,0003 g/cm², iar $CrSi_2$, $WSi_2$, de + 0,051 respectiv −0,017 g /cm² (după [4]).

*Tabela 3*

**Stabilitatea la oxidare în aer a compușilor refractari [5]**

| Metal | Temperatura oxidării active în °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Carburi | Nitruri | Boruri | Siliciuri |
| Cr | 1 100—1 200 | — | 1 200—1 300 | 1 000—1 200 |
| Mo | 500— 800 | — | 1 000—1 100 | 1 650—1 700 |
| W | 500— 800 | — | 1 000—1 100 | 1 500—1 600 |

Disiliciura $MoSi_2$ are proprietățile cele mai corespunzătoare și la toate metodele de siliciere constituie propriu-zis stratul protector, celelalte siliciuri fiind numai uneori identificate.

★

Încercările făcute de noi pentru silicierea molibdenului s-au referit în primul rînd la sîrma de molibden, pentru realizarea de elemente de încălzire în cuptoare.

Am utilizat pentru silicierea sîrmei și pieselor de molibden metoda prin scufundare într-o topitură de aliaj Cu-Si, de o compoziție adecvată. Siliciul trebuie adus în contact cu molibdenul într-o diluție potrivită, pentru a face controlabilă formarea $MoSi_2$, care este puternic exotermă [8].

În diagrama Cu-Si (fig. 4) apar o serie de faze, majoritatea soluții solide intermediare. Partea bogată în cupru a diagramei este mai cercetată,

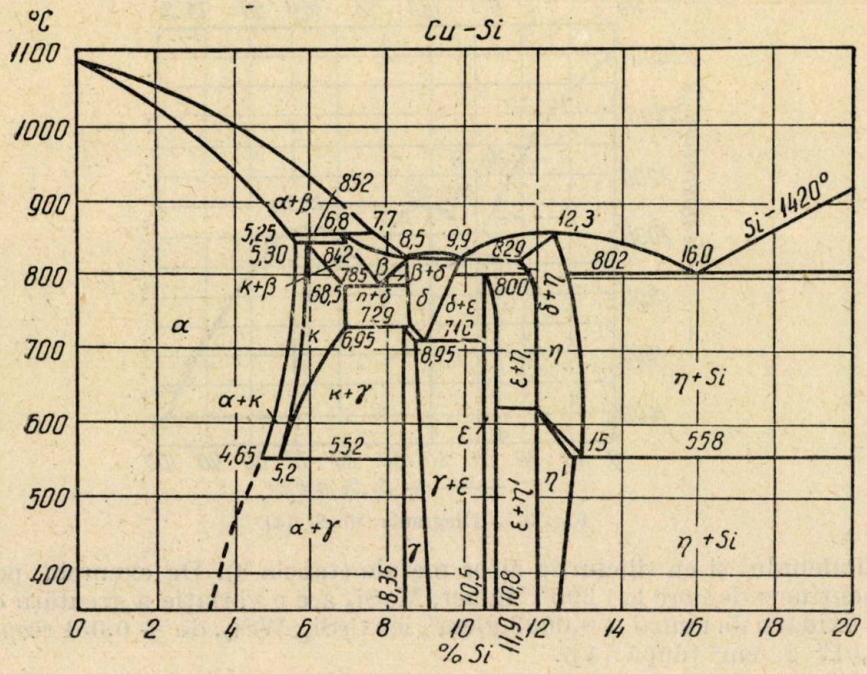



Fig. 4. — Diagrama Cu-Si [9].

dată fiind importanța sa pentru bronzurile cu siliciu. Partea care ne interesează, mai bogată în siliciu, prezintă un eutectic la 16,0 % Si și 802°C, între faza $\eta$ și siliciu.

Faza $Cu_3Si$ cu 12,3 % Si în greutate se topește la 859°C, astfel aliajele între 12,3 % Si și circa 18 % Si se topesc între 859 și 802°C. Peste această valoare a conținutului de siliciu, linia lichidus se ridică spre punctul de topire al siliciului (1 420°C).

La 558°C și 13 % Si faza $\eta$ suferă o transformare eutectoidă în $\eta' + Si$, practic compoziția eutectoidului fiind foarte apropiată de a lui $\eta'$; are loc o transformare de la $\eta$ la $\eta'$, cu ordonarea rețelei.

S-au elaborat aliaje cu conținuturi între 12 și 20 % Si, prin metalurgia pulberilor. S-au utilizat pulberi de cupru electrolitic și de siliciu metalic pur.

Metoda de elaborare a permis :

— obținerea de aliaje de mare puritate ;

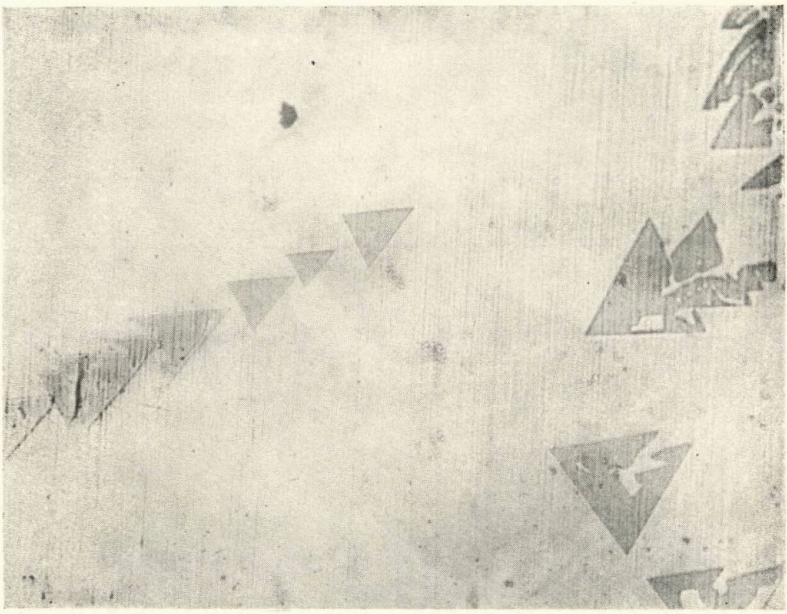


Fig. 5. — Aliaj Cu-Si. Difuziunea carbonului. Incluziuni de carbură de siliciu. Neatacat (mărirea 300 : 1).

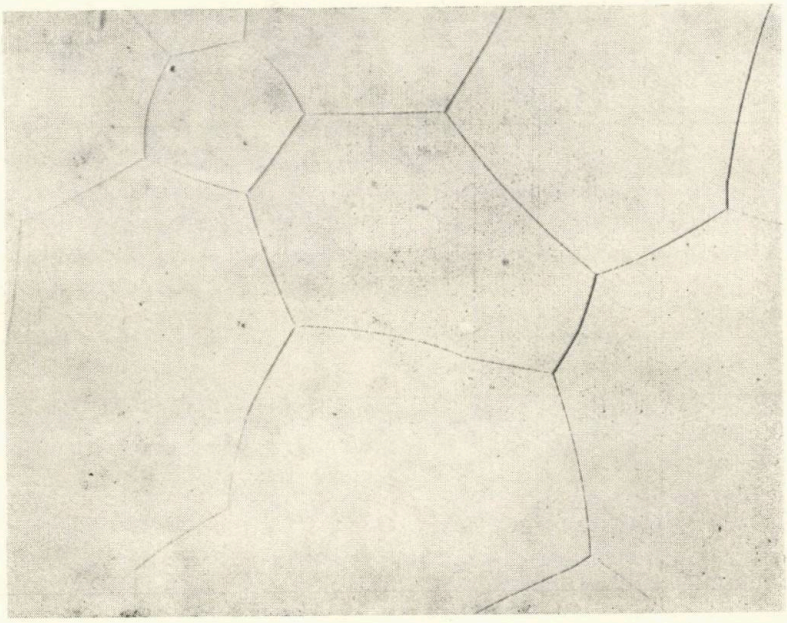


Fig. 6. — Aliaj Cu-Si. Difuziunea fierului. Soluție Fe-Si-Cu. Neatacat (mărirea 300 : 1).

Fig. 7. — Aliaj Cu-Si. Eutectic și siliciu primar. Atacat (mărirea 300 : 1).

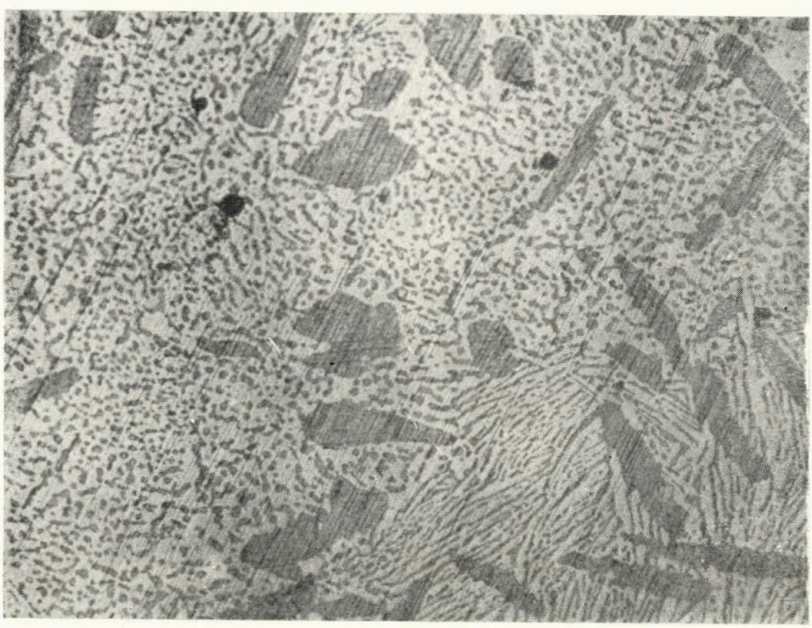


Fig. 8. — Aliaj Cu-Si. Eutectic și fază $\eta$ ($Cu_3Si$). Atacat (mărirea 300 : 1).

— realizarea de aliaje cu conținut mare de siliciu (eutectice sau apropiate de eutectic) fără pericolul oxidării siliciului;

— realizarea unui amestec omogen pentru compoziția dorită, care ușurează formarea aliajului eutectic la temperatură joasă.

Prin topirea comprimatelor în creuzete de grafit sub atmosferă protectoare s-au realizat aliaje cu conținuturi de siliciu între 9—17%.

Lucrînd în creuzet de grafit, aliajul format a fost carburat în exterior (0,4—1,0%). În microstructură apare, conform diagramei Cu-Si-C carbură de siliciu (romboedrică în forme triunghiulare (fig. 5). În creuzet de oțel se obține în imediata apropiere a suprafeței, pe un strat foarte subțire, o difuzie a fierului dînd o soluție Fe-Si-Cu (fig. 6).

Masa de bază a aliajului a prezentat structurile din figurile 7 și 8, cel eutectic fiind cel mai eficace pentru siliciere, datorită amestecului fin și omogen al siliciului și punctului de topire coborît. Conținutul de carbon în aliaj a fost de circa 0,1%, astfel nu s-a realizat carburarea molibdenului paralel cu silicierea și nici formarea de carbură de siliciu.

Prin aceste încercări s-au stabilit factorii tehnologici (temperatură, durată de topire) pentru obținerea aliajului optim, cel eutectic.

Pentru ca să nu fie redusă capacitatea de udare a molibdenului de către topitură, în afară de supraîncălzirea topiturii la siliciere este necesară puritatea, în special absența oxigenului, a stratului de oxid de pe suprafața băii.

Pentru silicierea sîrmei s-a utilizat un recipient închis care cuprindea creuzetele de grafit sau curat și încălzirea a avut loc în cuptor-cameră, la temperaturi între 1 100 și 1 250°C. De asemenea, s-a realizat o instalație experimentală (fig. 9) în care sîrmele de molibden sudate pe sîrme-suport de oțel pot fi manevrate din exterior în atmosferă protectoare. Durata de menținere în baia metalică a variat între 5 și 75 de min.

În figura 10 se arată schematic formarea stratului de siliciuri, în funcție de durată pentru temperatura de 1 200°C. Nu s-au utilizat temperaturi mai mari de 1 200—1 250°C, deoarece se obțin grosimi mai mici din cauza dizolvării stratului de $MoSi_2$ în topitura de Cu-Si, fenomen care ajunge să prepondereze față de creșterea stratului. În același timp, siliciul difuzează prin stratul de $MoSi_2$ format înspre molibden, influențînd și aceasta viteza de formare a stratului. Formarea siliciurilor sărace în siliciu ($Mo_3Si_2$ și $Mo_3Si$) poate fi angajată, ele fiind inperceptibile sau în strat foarte subțire, de ordinul micronilor.

În formarea stratului de $MoSi_2$ se verifică aproximativ fenomenul de la silicierea în pulbere de siliciu sau $SiCl_4$, o treime formîndu-se înspre interior în molibden, iar două treimi înspre aliajul Cu-Si (creștere).

Creșterea stratului în funcție de timp este parabolică, obținîndu-se după 25 min un strat suficient de gros. Pentru 55 min, grosimea stratului siliciat a variat între 100—150 μ, grosime mult mai mare decît cea realizată în $SiCl_4$ pentru aceeași temperatură și timp (fig. 11). Și în procedeul în fază gazoasă se obțin grosimi comparabile, însă pentru un timp mai lung de menținere sau respectiv, pentru temperaturi mai ridicate (1 500°C).

În figura 12 se arată variația diametrului sîrmei de molibden prin siliciere cu durata de menținere, observîndu-se creșterea în exterior corespunzătoare figurii 10.

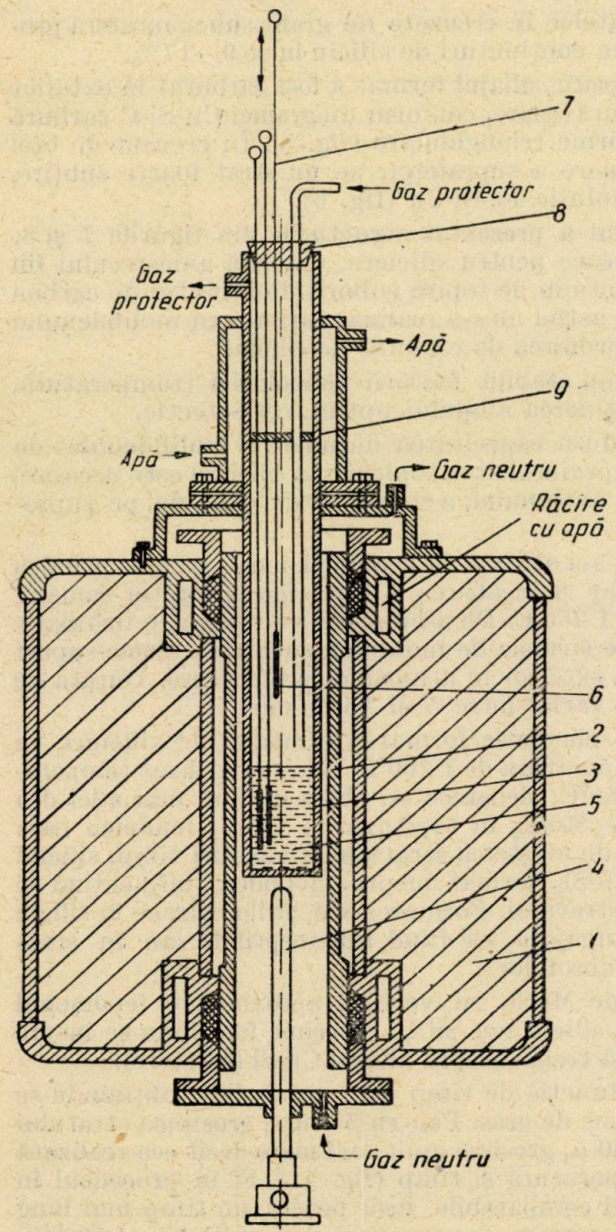



Fig. 9. — Instalație experimentală pentru silicierea sîrmei de molibden.

*1* — izolație termică; *2* — tub de grafit; *3* — tub refractar; *4* — pirometru; *5* — aliaj topit Cu-Si; *6* — sîrmă de molibden; *7* — sîrmă de susținere; *8* — dop de cauciuc; *9* — placă de ghidare.

Scăderea diametrului sîrmelor de molibden nesiliciate prin oxidare la aceeași temperatură (1 200°C) și durată, se vede în figura 13.

Topitura Cu-Si solidificată aderent pe suprafața siliciată poate duce

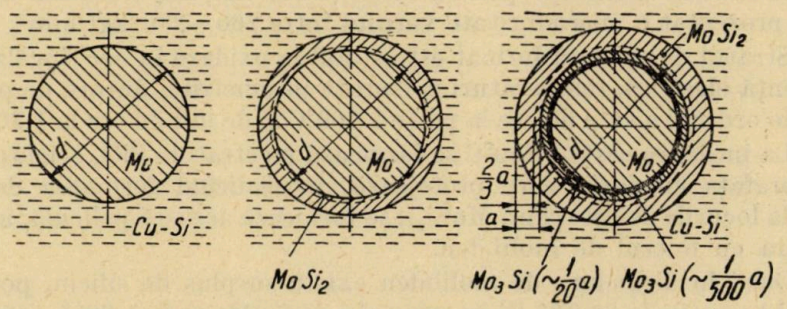



Fig. 10. — Formarea stratului de siliciuri pe sîrma de molibden (schemă).

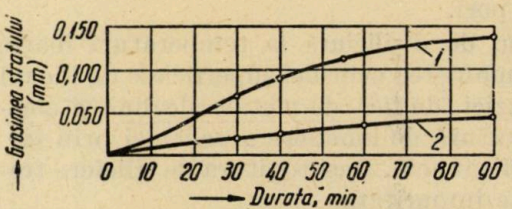



Fig. 11. — Influența duratei de menținere la 1 200°C asupra formării stratului de siliciuri :

*1* — în aliaj Cu-Si; *2* — în $SiCl_4+H_2$ [7].

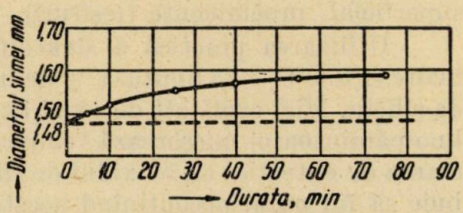



Fig. 12. — Variația diametrului sîrmei de molibden $d = 1{,}48$ mm cu durata de menținere în topitură la 1 200°C.

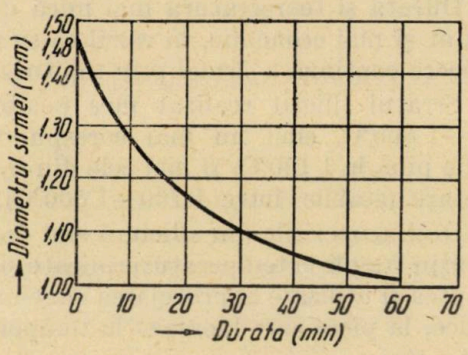



Fig. 13. — Scăderea diametrului sîrmei de molibden prin oxidare în aerla 1 200°C.

la unele fisuri în strat ca urmare a coeficientului de dilatare diferit de cel al disiliciurii de molibden. Pentru eliminarea prin dizolvare a acestor aderențe, sîrma sau piesele calde trebuie introduse într-o baie de zinc supraîncălzit cu circa 100°C peste temperatura sa de topire.

În figura 14 se arată microfotografia stratului siliciat (0,120 mm, pentru 1 200°C și o oră menținere). Stratul este compact, aderent la miez.

Porozitățile sînt mult mai reduse în comparație cu cele corespunzătoare altor metode de siliciere.

Microduritatea realizată (apăsare 100 gf) depășește în toate cazurile valorile date în literatură pentru MoSi (1 290 kgf/mm$^2$). Miezul de molibden a prezentat o microduritate variind între 260—280 kgf/mm$^2$.

Stratul de siliciură format este stabil la oxidare în aer (încălzire prin rezistență electrică, temperaturi măsurate pirometric), durata de protejare fiind de ordinul a sute de ore la peste 1 600°C și de mii de ore la 1 200°C [7].

La încălzire peste 1 200°C se formează un strat de $SiO_2$ sticlos, amorf, la suprafața siliciurii, care protejează, împiedicînd formarea de $MoO_3$. Chiar la locurile defecte (fără $MoSi_2$), se formează această peliculă, închizînd legătura cu miezul de molibden.

Dacă în disiliciura de molibden există surplus de siliciu, peste conținutul teoretic de 36,9% Si în greutate, la încălzire la 1 620° se formează și evaporează ulterior oxid de siliciu, rezultînd umflarea stratului sticlos superficial, proeminențe (ieșituri), pori.

Utilizarea practică a stratului de disiliciură la temperaturi foarte înalte (1 800°C) este limitată și de înmuierea peliculei superficiale de bioxid de siliciu. Mici cantități de oxizi bazici (de fier, de metale alcaline și alcalino-pămîntoase) micșorează temperatura de înmuiere a peliculei prin formarea de eutectice cu bioxidul de siliciu acid. Deci topitura de siliciere trebuie să fie pură, neconținînd aceste impurități.

Silicierea molibdenului prin metoda experimentată a dat rezultate care depășesc pe cele publicate în literatură (grosime, duritate, compactitatea stratului realizat la 1 200°C și durata de 30—60 min).

Durata și temperatura mai mică de lucru fac procesul mai ușor de executat și mai economic, în cazul că se realizează o instalație industrială cu trecere continuă a sîrmei prin topitura Cu-Si și o baie de zinc.

Stratul siliciat realizat face posibilă utilizarea molibdenului între 1 500—1 800°C, cînd nu mai corespund acoperirile din aliaje metalice (stabile pînă la 1 100°C) și nici cele din metale refractare și oxizi de metale refractare (stabile între 1 100—1 500°C).

Deși acoperirile din siliciură sînt fragile în stare rece, ele devin mult mai puțin fragile la temperaturi ridicate și își păstrează rezistența mecanică. Vor putea fi utilizate la protejarea elementelor de încălzire pentru cuptoare electrice, la piese care lucrează la temperaturi înalte în cuptoare, turbine, rachete etc.

Straturile de siliciură nu pot fi supuse însă la solicitări mecanice de durată la temperaturi înalte, deoarece ele se vor sărăci în siliciu prin difuziunea de egalizare a compoziției. Pentru aceste condiții sînt necesare materiale masive din $MoSi_2$, realizate prin metalurgia pulberilor.

*Primită la redacție la data de 25 mai 1963*

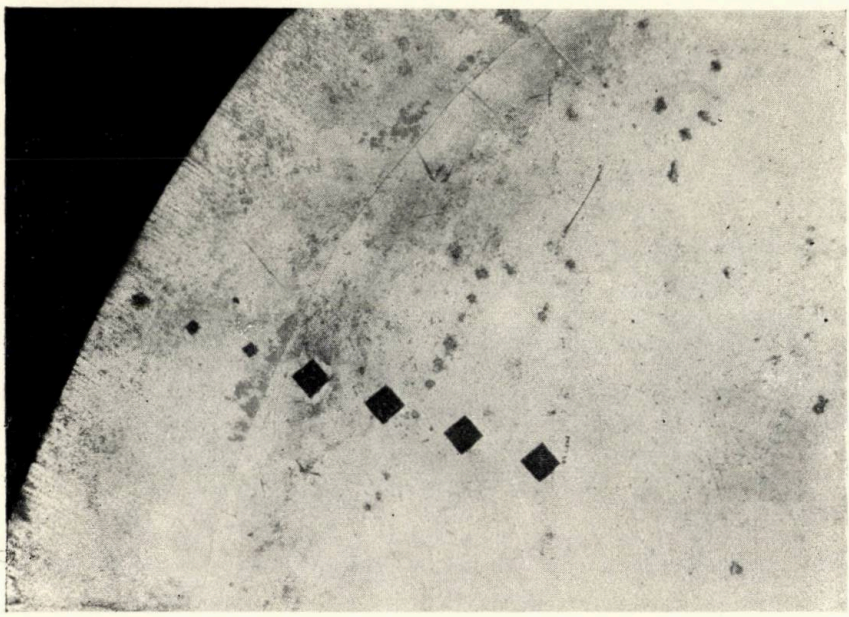


Fig. 14. — Microduritatea stratului siliciat (55 min la 1 200°C). Atacat (mărirea 200 : 1).

# ИССЛЕДОВАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ЗАЩИТЫ МОЛИБДЕНА СИЛИЦИРОВАНИЕМ

## РЕЗЮМЕ

Для защиты молибдена от окисления при высоких температурах существуют различные методы, как например, осаждение из газовой фазы, насыщение диффузией, металлизация и пр.

В работе излагаются исследования одного варианта силицирования погружением в жидкий сплав Cu-Si, полученный методами порошковой металлургии. Полученные результаты превышают результаты, получаемые обычными практически применяемыми или опубликованными методами силицирования, а именно в отношении плотности сцепления и толщины силицированного слоя для сравнительно малсй продолжительности выдержки.

Метод может быть применен для изготовления нагревательных элементов и других молибденовых частей, нуждающихся в защите от окисления.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние температуры и продолжительности выдержки на окисление молибдена на воздухе [2].

Рис. 2. — Влияние температуры на скорость окисления молибдена на воздухе [3].

Рис. 3. — Диаграмма Mo-Si [4].

Рис. 4. — Диаграмма Cu—Si [9].

Рис. 5. — Сплав Cu—Si. Диффузия углерода. Включения CSi. Нетравленный (× 300).

Рис. 6. — Сплав Cu-Si. Диффузия железа. Раствор Fe-Si-Cu. Нетравленный (× 300).

Рис. 7. — Сплав Cu-Si. Эвтектика и первичный кремний. Нетравленный (× 300).

Рис. 8. — Сплав Cu-Si. Эвтектика и фаза $\mu$ ($Cu_3Si$). Нетравленный (× 300).

Рис. 9. — Опытная установка для силицирования молибденовой проволоки: *1* — теплоизоляция; *2* — графитовая трубка; *3* — огнеупорная трубка; *4* — пирометр; *5* — жидкий сплав Cu—Si; *6* — молибденовая проволока; *7* — поддерживающая проволока; 8 — резиновая пробка; *9* — направляющая плита.

Рис. 10. — Образование кремнистого слоя на молибденовой проволоке (схема).

Рис. 11. — Влияние длительности выдержки при 1200°C на образование кремнистого слоя: *1* — в сплаве Cu—Si, *2* — в $SiCl_4+H_2$[7].

Рис. 12. — Изменение диаметра молибденовой проволоки $d = 1{,}48$ мм с продолжительностью выдержки в расплаве при 1 200°C.

Рис. 13. — Уменьшение диаметра молибденовой проволоки окислением на воздухе при 1200°C.

Рис. 14. — Строение и микротвердость силицированного слоя (55 мин. при 1 200°C) . Травленный (× 200).

# RECHERCHES SUR LA PROTECTION DU MOLYBDÈNE PAR CÉMENTATION AU SILICIUM


## RÉSUMÉ

Il y a plusieurs méthodes pour la protection de molybdène contre son oxydation aux températures élevées : dépôt d'une phase gazeuse, saturée par diffusion, émail fondu, métallisation, etc.

Les auteurs présentent les résultats fournis par les recherches sur une variante de cémentation au silicium par immersion dans un alliage Cu-Si fondu, élaboré par la métallurgie des poudres. Les résultats obtenus par cette méthode sont supérieurs à ceux fournis par les méthodes ordinaires de cémentation au silicium pratiquement appliquées ou publiées, à savoir en ce qui concerne la compacité, l'adhérence et l'épaisseur de la couche silicifiée, pour des durées relativement courtes de maintien.

La méthode peut être appliquée à la fabrication des éléments de chauffage, aussi bien qu'à celle d'autres pièces de molybdène qui nécessitent une protection.


## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la température et de la durée du maintien sur l'oxydation du molybdène dans l'air [2].

Fig. 2. — Influence de la température sur la vitesse d'oxydation du molybdène dans l'air [3].

Fig. 3. — Diagramme Mo-Si [4].

Fig. 4. — Diagramme Cu-Si [9].

Fig. 5. — Alliage Cu-Si. Diffusion du carbone. Inclusions de carbure de silicium. Non attaqué (× 300).

Fig. 6. — Alliage Cu-Si. Diffusion du fer. Solution Fe-Si-Cu. Non attaqué (× 300).

Fig. 7. — Alliage Cu-Si. Eutectique et silicium primaire. Attaqué (× 300).

Fig. 8. — Alliage Cu-Si. Eutectique et phase $\eta$ ($Cu_3Si$). Attaqué (× 300).

Fig. 9. — Installation expérimentale pour la cémentation au silicium du fil de molybdène.

*1* — isolation thermique ; *2* — tube de graphite ; *3* — tube réfractaire ; *4* — pyromètre ; *5* — alliage Cu-Si fondu ; *6* — fil de molybdène ; *7* — fil de soutien ; *8* — bouchon en caoutchouc ; *9* — plaque de guidage.

Fig. 10. — Formation de la couche de siliciures sur le fil de molybdène (schéma).

Fig. 11. — Influence de la durée du maintien à 1 200°C sur la formation de la couche de siliciures : *1* — dans un alliage Cu-Si ; *2* — dans le $SiCl_4 + H_2$ [7].

Fig. 12. — Variation du diamètre du fil de molybdène $d = 1{,}48$ mm avec la durée du maintien dans l'alliage fondu à 1 200°C.

Fig. 13. — Diminution du diamètre du fil de molybdène par oxydation dans l'air à 1 200°C.

Fig. 14. — Structure de la micro-dureté de la couche silicifiée (55 min à 1 200°C). Attaquée (× 200).

## BIBLIOGRAFIE


1. А. И. Борисенко, *Защита молибдена от высокотемпературной газовой коррозии*. Изд. АН СССР. Москва, 1960.
2. E. Nachtigall, Z. Metallkunde, **43**, 23 (1952).
3. B. Lustman, Metal Progress, 57, *5*, 629 (1950).

4. R. KIEFFER, P. SCHWARZKOPF, *Hartstoffe und Hartmetalle.* Springer, Berlin, 1953.
5. Г. В. САМСОНОВ, К. И. ПОРТНОЙ, *Сплавы на основе тугоплавких соединений.* Оборонгиз, Москва, 1961.
6. Г. В. САМСОНОВ, *Силициды и их использование в технике.* Изд. АН СССР, Киев, 1959.
7. E. FITZER, *Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch Silizieren von Wolfram und Molybdän.* 1. Planseeseminar. Reutte Tirol, 1952, Springer, 1953.
8. K. SEDLATSCHEK, H. J. STADLER, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 9, *1—2*, 39.43 (1961).
9. A.G.H. ANDERSON, Trans. AIME, **137**, 334 (1940).

Leforditva
J 6429/64



# CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL MODIFICĂRII FONTELOR PRIN BARBOTAREA AZOTULUI

DE

L. SOFRONI și E. NICOLOIU

Barbotarea azotului în fontele lichide începe să capete o folosire din ce în ce mai largă în multe turnătorii, constituind de fapt un procedeu sigur de îmbunătățire a proprietăților mecanice ale fontelor destinate turnării pieselor de mare răspundere.

Rezultatele experimentale obținute de G. Blanc și N. Volianik [1], [2], [3], cele mai complete privind această problemă, stabilesc condițiile tehnologice de tratare a fontei cu azot.

Experiențele acestor autori arată că barbotarea azotului (99,5% $N_2$) în fonta lichidă cu temperatura cuprinsă între 1 400—1 450° are un efect pronunțat asupra structurii fontelor numai în cazul insuflării acestuia cu ajutorul tuburilor de grafit (sau alte materiale conținînd carbon) și unei barbotări intense a băii lichide. Numai în aceste condiții se constată o creștere a gradului de grafitizare a fontei, care poate fi folosită în diferite scopuri practice:

*a*) În vederea eliminării apariției stratului alb de la suprafața pieselor cu pereți subțiri turnate din fonte cenușii eutectice (puțin hipo- sau hipereutectice). În acest caz, se constată o creștere neînsemnată a conținutului de carbon total (de ex. de la 3,24 la 3,36% C) și o micșorare a dimensiunilor grăunților primari, fără însă ca forma, dimensiunile și repartizarea lamelelor de grafit să sufere schimbări pronunțate. Din acest motiv, rezistența la tracțiune și duritatea practic nu variază, în schimb se îmbunătățește foarte mult prelucrabilitatea.

Din acest punct de vedere, mărirea gradului de grafitizare prin insuflarea azotului prin tub de grafit în fonta lichidă prezintă un avantaj față de cazul cînd se obține același efect prin adăugarea FeSi. Se știe că în ultimul caz mărirea gradului de grafitizare este cauzată de creșterea conținutului de siliciu, ceea ce duce la obținerea unor separări mai grosolane

de grafit decît în fonta iniţială şi deci la o micşorare a rezistenţei la tracţiune.

*b*) În vederea obţinerii fontelor cenuşii cu rezistenţă ridicată ($\sigma_r$ între 30 şi 40 kgf/mm$^2$). În acest caz se folosesc fonte cu suma C+Si scăzută (3,85—4,60%), în funcţie de grosimea minimă a pereţilor piesei care, turnată din aceste fonte netratate cu azot, ar solidifica după sistemul metastabil (macrosctructură albă sau pestriţă).

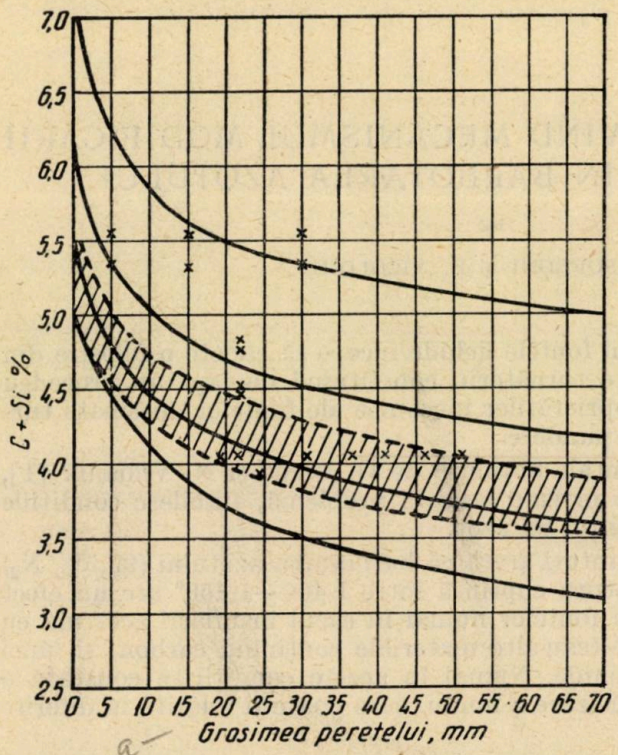



Fig. 1. — Diagrama structurală a fontelor modificate cu FeSi. Punctele reprezintă sumele C + Si ale fontelor destinate modificării prin barbotare cu azot.

În figura 1, pe diagrama structurală a fontelor destinate modificării cu FeSi sau SiCa sînt înscrise punctele corespunzătoare sumei C+Si în funcţie de grosimea peretelui pentru fontele destinate barbotării cu azot. Se vede că din punct de vedere al compoziţiei fontei iniţiale nu există o deosebire între cele două procedee de modificare a fontei. Prin barbotare cu azot, creşte într-o oarecare măsură conţinutul de carbon (de ex. de la 2,80 la 3,00%) şi foarte mult gradul de grafitizare, fonta devenind cenuşie. În acelaşi timp, lamelele de grafit se obţin scurte şi groase, avînd o repartizare uniformă în masa metalică de bază cu structură perlitică, ceea ce asigură o bună prelucrabilitate mecanică şi cvasiizotropie ridicată a proprietăţilor fizico-mecanice pe secţiunea peretelui piesei. Deci avem de-a face cu un proces clasic de modificare, similar cu cel realizat prin adăugarea FeSi şi SiCa în fonte cu compoziţia analoagă. Însă, spre deosebire de ulti-

mul, procedeul de modificare a fontei prin barbotarea azotului asigură o finisare mai pronunţată a structurii masei metalice de bază, ceea ce influenţează în mod pozitiv asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale fontei. Mai mult decît atîta, efectul modificator al barbotării fontei cu azot are o durabilitate mult mai mare la menţinerea fontei în stare lichidă (procesul de demodificare este frînat), decît în cazul modificării fontei cu FeSi, ceea ce prezintă o importanţă teoretică şi practică deosebită.

În afară de aceasta, literatura [3] arată că barbotarea cu azot a fontei lichide, indiferent de suma C+Si, duce la micşorarea conţinutului de incluziuni nemetalice (oxizi) şi a conţinutului de hidrogen, ceea ce influenţează pozitiv asupra fluidităţii fontei.

Efectul modificator al barbotării azotului în fonta lichidă se constată numai în cazul insuflării acestuia prin tuburi de grafit, fiind pus pe seama unui fenomen catalitic, care are loc la contactul grafitului cu fonta lichidă (efectul de perete). Acest fenomen este amplificat prin agitarea intensă a băii metalice cauzată de barbotarea azotului, ceea ce duce la iniţierea germinării grafitului. În urma unui astfel de tratament se măreşte tendinţa fontei de a se solidifica după sistemul stabil, în condiţii egale de compoziţie chimică.

G. Blanc şi N. Volianik [3] consideră că mecanismul procesului de modificare nu poate fi pus în legătură cu variaţia compoziţiei chimice (chiar cu a carbonului), aceasta avînd loc în limita erorilor de analiză. După părerea autorilor amintiţi, fenomenul nu poate fi identificat cu cel care are loc în cazul introducerii (injectării) în fontă a grafitului în stare de pulbere, folosind azotul ca agent transportor.

Desigur, că mecanismul procesului de modificare în cazul procedeului brevetat de autorii francezi [4], interesează atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic. Cunoaşterea lui deplină ar contribui la obţinerea de rezultate stabile şi ar indica căile de îmbunătăţire a lor.

În lucrarea de faţă, pe baza datelor experimentale de laborator, se caută să se precizeze unele aspecte ale mecanismului de modificare a fontelor tratate cu azot. În acest scop se analizează influenţa materialului tuburilor de insuflare, a compoziţiei chimice şi a vitezei de răcire a fontei, precum şi a duratei de barbotare a azotului în fonta lichidă asupra conţinutului de carbon total şi carbon liber sub formă de grafit, a hidrogenului şi azotului, a durităţii şi microstructurii.

## METODA DE EXPERIMENTARE

Pentru insuflarea azotului au fost folosite tuburi de grafit necăptuşite, tuburi de grafit căptuşite în exterior cu o masă refractară avînd grosimea de 5—6 mm şi tuburi de oţel căptuşite cu masă refractară pe bază de şamotă.

În toate cazurile tuburile au avut un diametru interior de 7 mm, iar diametrul exterior de 30 mm.

În cazul folosirii tuburilor de grafit necăptuşite s-a urmărit stabilirea influenţei contactului dintre fonta lichidă şi tubul de grafit, pe de o

parte, și a contactului dintre azot și grafit, pe de altă parte, asupra compoziției chimice și structurii fontei.

În cazul folosirii tuburilor de grafit căptușite s-a urmărit stabilirea influenței contactului dintre azot și grafit, iar în cazul folosirii tuburilor de oțel căptușite cu șamotă — influența proprie a azotului.

Fontele au fost elaborate într-un cuptor de inducție cu capacitatea de 25 kg fontă, având căptușeala bazică.

Pentru a realiza condiții identice de experimentare a fost folosit la toate elaborările practic același regim de încălzire, topire, supraîncălzire și menținere a fontei în stare lichidă. Temperaturile de supraîncălzire, barbotare cu azot și de turnare au fost identice, de 1 400°C. Deci temperatura de turnare a probelor înainte și după barbotare a fost menținută aceeași, aceasta pentru a elimina influența acesteia asupra diferitelor proprietăți ale fontei.

La alcătuirea încărcăturii s-a pornit în toate cazurile de la aceeași fontă brută pentru turnătorie cu compoziția: 3,66 %C; 2,85 %Si; 0,70 %Mn; 0,14 % P și 0,03 %S.

Pentru a determina influența compoziției chimice asupra efectului fizico-chimic al procesului de barbotare a azotului în fonta lichidă, prin adaosuri de 10 și 20 % oțel (cu 0,14 %C și 0,28 %Si) în încărcătură s-au obținut sume de C+Si diferite (tabela 1).

*Tabela 1*

| Nr. seriei | % oțel | Compoziția chimică, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | P | Mn | S | C+Si |
| I | 0 | 3,66 | 2,85 | 0,14 | 0,70 | 0,03 | 6,51 |
| II | 10 | 3,15 | 2,63 | 0,13 | 0,67 | 0,03 | 5,78 |
| III | 20 | 2,80 | 2,49 | 0,12 | 0,65 | 0,028 | 5,29 |

În vederea stabilirii legăturii dintre influența vitezei de răcire și efectul modificator al barbotării azotului, s-au turnat în forme uscate probe cu diametrul de 7, 10, 15, 20, 25 și 30 mm și înălțimea de 150 mm.

Debitul de azot a fost menținut constant, 350 l/oră. Durata de barbotare a variat între 1 și 10 min, în scopul determinării, în unele cazuri, a influenței acestei durate.

Din probele cilindrice s-a luat strunjitură pentru determinarea elementelor însoțitoare din fontă, precum și a azotului. Strunjitura pentru determinarea carbonului total și a grafitului a fost luată în condiții identice, ținîndu-se seama de erorile care se pot face în cazul determinării acestor elemente la fontele eutectice și hipereutectice [5].

Probele pentru efectuarea analizei de hidrogen au fost luate direct din fonta lichidă cu ajutorul unor cochile din oțel cu plan de separație. Determinarea hidrogenului s-a efectuat după metoda de difuzie în vid la 600°C.

Structura și duritatea au fost determinate pe probele cilindrice.

## REZULTATE OBȚINUTE

Insuflarea azotului în fonta lichidă prin tuburi de grafit necăptușite determină o creștere a *conținutului de carbon total* din fontă (fig. 2, curba 1 și fig. 3, curba 2), în timp ce în cazul folosirii tuburilor de grafit și oțel căptușite, conținutul de carbon tinde să scadă, (fig. 2, curbele *2* și *3*). Acest lucru confirmă experiențele de laborator și semiindustriale ale lui G. Blanc și N. Volianik [3], care indică o mărire neînsemnată a conținutului de carbon aproape în toate cazurile (fig. 3, curba *1*).

Cu cît conținutul inițial de carbon în fontă este mai mic, cu atît mărirea acestuia în urma barbotării azotului prin tub de grafit necăptușit este mai importantă. Astfel, la barbotarea fontelor hipereutectice (din seria I), valoarea lui $\Delta C$ este cuprinsă între 0,01 și 0,05%; la fontele eutectice — din seria II — , valoarea lui $\Delta C$ este cuprinsă între 0,09 și 0,17%, iar la fontele hipoeutectice din seria III $\Delta C$ atinge valori de 0,26 — 0,36% (fig. 4).

Reiese, deci, că în cazul unui contact direct între fonta lichidă și tubul de grafit are loc o carburare a fontei, cu atît mai mare (la aceeași temperatură) cu cît suma C+Si este mai mică.

În realitate, carburarea are valori și mai ridicate dacă se ține seama de procesul concomitent de oxidare a carbonului la temperaturile de barbotare a fontei cu azot.

*Conținutul de grafit* în fontele barbotate cu azot variază în funcție de natura materialului tubului de insuflare, durata de barbotare, compoziția chimică și viteza de răcire a fontei.

Din figurile 5 și 6 rezultă că, la insuflarea azotului prin tuburi de grafit, conținutul de grafit în fontă, deci gradul de grafitizare, crește la toate seriile de fonte cercetate.

Insuflarea azotului prin tub de oțel duce, din contră, la micșorarea sensibilă a conținutului de grafit, ceea ce se explică prin mărirea stabilității fazei lichide și deci a gradului de subrăcire la solidificare datorită efectului barbotării azotului (eliminarea parțială a incluziunilor nemetalice și a gazelor).

Cu cît durata de barbotare și deci durata de contact dintre tubul de grafit și fonta lichidă este mai mare, cu atît mai mult crește conținutul de grafit din fontă (fig. 7, curba *1*). Dimpotrivă, la insuflarea azotului prin tub din grafit sau din oțel căptușit, conținutul de grafit se micșorează o dată cu durata de barbotare (fig. 7, curbele *2* și *3*). Această variație a gradului de grafitizare este arătată și de microstructura fontelor la barbotarea azotului prin diferite tuburi, condițiile de elaborare și turnare fiind menținute practic egale (fig. 8).

În fontele inițiale cantitatea de grafit crește o dată cu suma C+Si (fig. 8 *a*). La fontele din seria III în structură se observă doar o mică cantitate de grafit. La fontele din seria II grafitul, în cea mai mare parte punctiform, are o tendință de distribuire interdendritică, iar la fontele din seria I, la care nu s-a folosit în încărcătură oțel, alături de grafit punctiform apar și lamele scurte sau separări compacte de grafit.

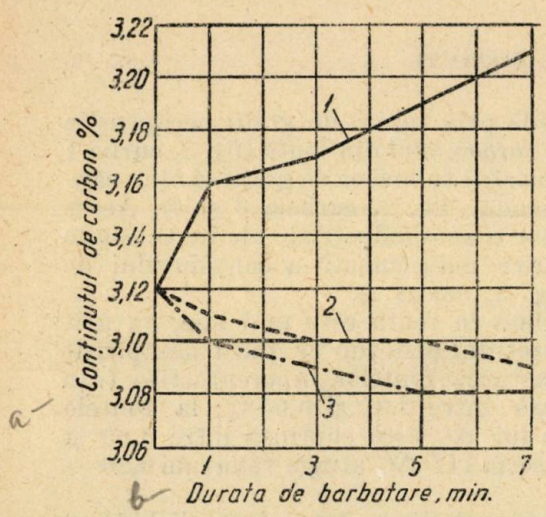



Fig. 2. — Influența duratei de barbotare a azotului și a naturii tubului de insuflare asupra conținutului de carbon total al fontei din seria II. *1* — tub de grafit necăptușit ; *2* — tub de grafit căptușit ; *3* — tub de oțel căptușit.

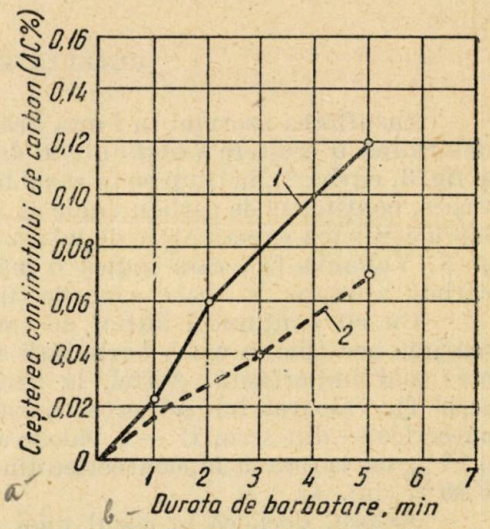



Fig. 3. — Influența duratei de barbotare a azotului asupra creșterii conținutului de carbon ($\Delta C$) : *1* — date extrase din lucrarea [3] ; *2* — date proprii cu fonte din seria II.

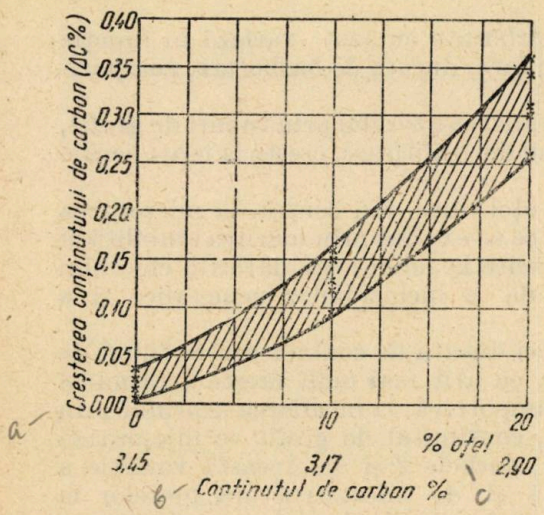



Fig. 4. — Varia ia creșterii conținutului de carbon total ($\Delta C$) în funcție de conținutul de carbon al fon ei la insuflarea azotului prin tub de grafit necăptușit.

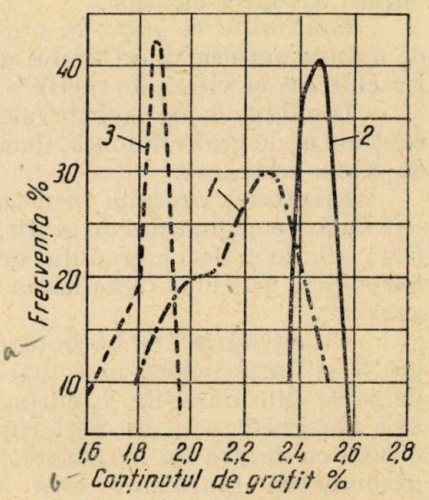



Fig. 5. — Frecvența conținutului de grafit din fontă barbotată cu azot folosind diferite tipuri de tuburi de insuflare (diametrul probelor 30 mm). Fonte din seria I : *1* — fonte nebarbotate cu azot ; *2* — fonte barbotate cu azot cu insuflare prin tub de grafit necăptușit ; *3* — fonte barbotate cu azot cu insuflare prin tub de oțel căptușit.

Insuflarea azotului prin tuburi de oțel (fig. 8*b*) nu influențează cantitatea de grafit, ci numai repartizarea acestuia, favorizînd pe cea interdendritică.

Insuflarea azotului prin tub de grafit (fig. 8 *c*) duce atît la mărirea gradului de grafitizare, cît și la separarea grafitului sub formă de lamele.

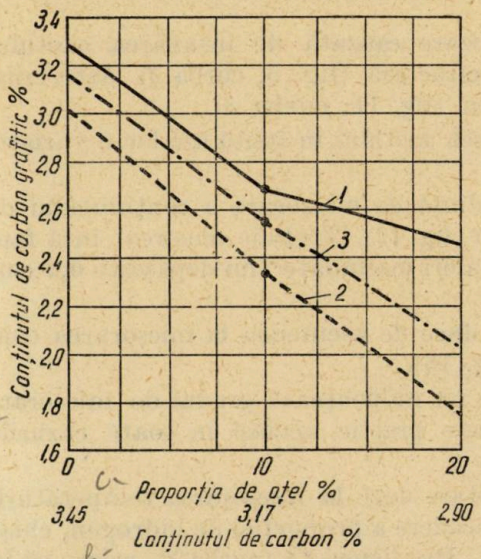



Fig. 6. — Dependența dintre conținutul de grafit și cel de carbon la fontele barbotate cu azot cu insuflare prin tub de grafit necăptușit (curba *1*), tub de oțel căptușit (*2*) și la fontele nebarbotate (curba *3*).

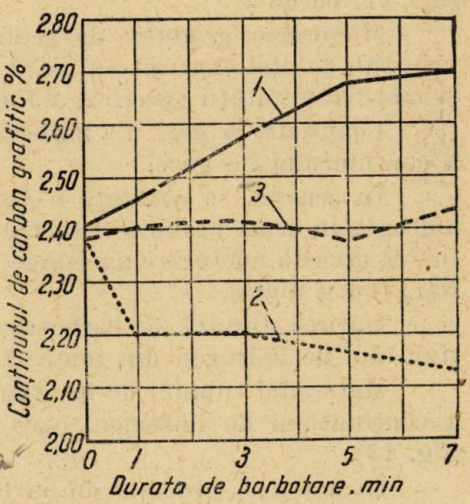



Fig. 7. — Influența duratei de barbotare a azotului în fontă lichidă asupra conținutului de grafit (diametrul probelor 30 mm). Fonte din seria II: *1* — tub de grafit necăptușit; *2* — tub de oțel căptușit; *3* — tub de grafit căptușit.

Cu cît suma C+Si este mai mare, separările de grafit trec de la forma compactă punctiformă sau lamelară fină (seria III) la forma de lamele scurte și groase (seria II) și apoi la lamele cu dimensiuni mai mari (seria I).

Influența barbotării fontei cu azot asupra gradului de grafitizare poate fi apreciată de asemenea prin variația durității fontelor. La insuflarea azotului prin tub de grafit necăptușit duritatea se micșorează (fig. 9, curba *1*, și fig. 10, curba *2*).

Micșorarea durității fontelor în cazul insuflării azotului prin tub de grafit indică un proces de grafitizare intens o dată cu mărirea duratei de insuflare. Din contră, la insuflarea azotului prin tuburi de oțel sau de grafit căptușite duritatea crește sensibil (fig. 9, curbele *2* și *3*; fig. 10, curba *1*).

Diferența în duritate crește o dată cu micșorarea sumei C+Si (fig. 10), ceea ce se explică prin intensitatea diferită de creștere a conținutului de grafit (fig. 6).

Faptul că barbotarea azotului în fonta lichidă influenţează gradul de grafitizare o arată şi schimbarea greutăţii specifice a fontei care are loc în urma acestui tratament. Din figura 11 rezultă că în cazul insuflării azotului prin tub de grafit, datorită măririi conţinutului de grafit (fig. 5, curba *2*), are loc o micşorare corespunzătoare a greutăţii specifice a fontei (fig. 11, curba *2*).

Micşorarea gradului de grafitizare cauzată de insuflarea azotului prin tub de oţel căptuşit cu masă refractară (fig. 5, curba *3*) determină şi mărirea greutăţii specifice a fontei (fig. 11, curba *3*).

*Conţinutul de gaze.* La barbotarea azotului în fontă are loc o variaţie a conţinutului de gaze.

În general, se constată o tendinţă de micşorare a conţinutului de hidrogen în urma barbotării azotului (fig. 12). Trebuie remarcat însă faptul, că această micşorare nu atinge valori însemnate (nu depăşeşte 0,2 $cm^3$ $NH_2$/100 g fontă).

Mărirea duratei de barbotare duce de asemenea la micşorarea conţinutului de hidrogen din fontă (fig. 13).

Materialul tubului de insuflare nu influenţează gradul de micşorare a conţinutului de hidrogen, care este practic acelaşi în toate cazurile (fig. 13).

În practică, procesul de barbotare duce la micşorarea temperaturii fontei, care determină la rîndul ei o scădere a proporţiei de hidrogen, chiar dacă fonta nu este barbotată cu azot. Din figura 14 (curba *2*), reiese că în condiţii de micşorare a temperaturii fontei nebarbotate, conţinutul de hidrogen se micşorează aproape la fel ca şi în cazul fontei barbotate cu azot (fig. 14, curba *1*).

În condiţiile cînd se elimină scăderea temperaturii în timpul barbotării cu azot (în cazul experienţelor noastre cuptorul de inducţie nu a fost deconectat de la reţea), nu se constată decît o uşoară micşorare a conţinutului de hidrogen în urma barbotării azotului (fig. 12).

Aşadar, barbotarea azotului în fontă nu influenţează sensibil conţinutul de hidrogen din fontă. O influenţă mai mare o are scăderea temperaturii fontei în timpul barbotării azotului.

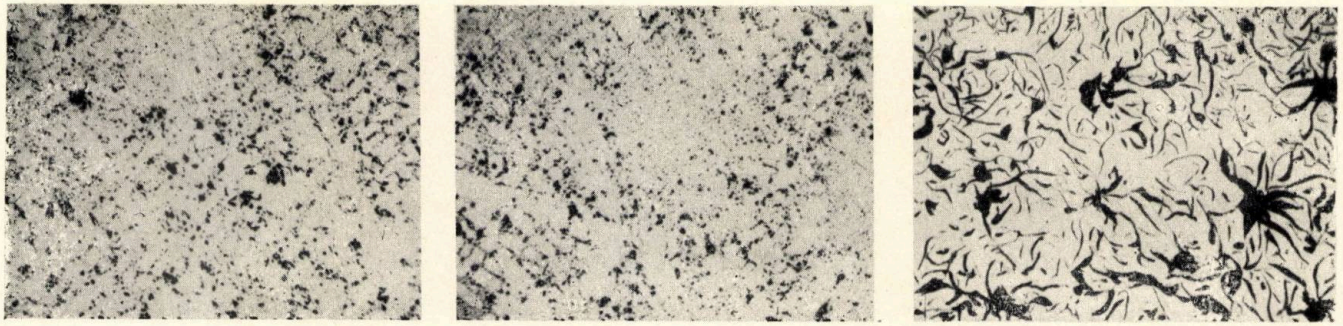
Este adevărat că în cazul experienţelor efectuate, conţinutul de hidrogen iniţial din fontă a fost scăzut, indiferent de suma C+Si a fontelor.

Este posibil ca în cazul unor conţinuturi mai mari de hidrogen în fonta iniţială micşorarea acestuia să fie mai pronunţată în timpul barbotării azotului, fără însă ca să se obţină totuşi o degazare importantă.

Conţinutul de azot*) variază puţin în urma barbotării azotului în fontă (fig. 15), observîndu-se o uşoară tendinţă de micşorare a lui.

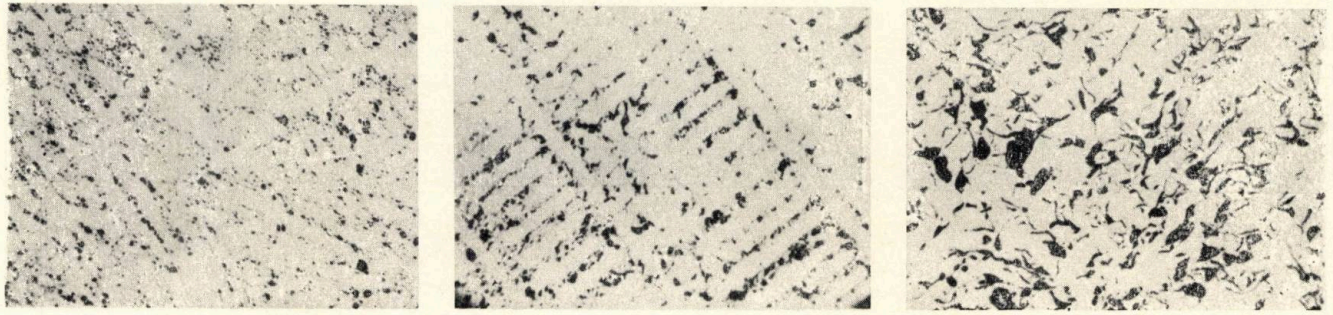
*) Determinările conţinutului de azot din fonte au fost efectuate de ing. S. Fruchter.

*Seria I*



*a* *b* *c*

*Seria II*



*a* *b* *c*

Fig. 8. — Microstructurile fontelor turnate în probe de 10 mm, înainte și după barbotare. Fără atac ( × 100). *a* — fontă nebarbotată ; *b* — insuflarea azotului prin tub de oțel căptușit ; *c* — insuflarea azotului prin tub de grafit necăptușit.

1161/8

*Seria III*

*a* *b* *c*

Fig. 8

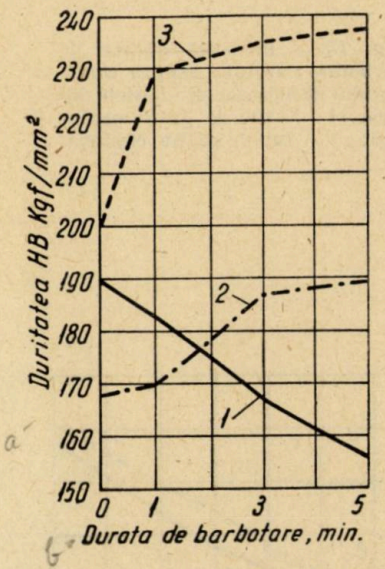



Fig. 9. — Variaţia durităţii fontei din seria II în funcţie de durata de barbotare a azotului. Diametrul probelor 25 mm. *1* — tub de grafit necăptuşit ; *2* — tub de grafit căptuşit ; *3* — tub de oţel căptuşit.

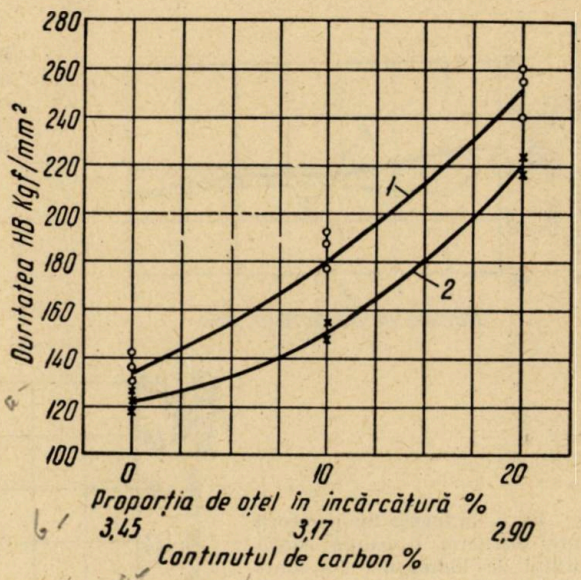



Fig. 10. — Influenţa conţinutului de carbon asupra durităţii fontei (diametrul probelor 25 mm) : *1* — tub de oţel căptuşit ; *2* — tub de grafit necăptuşit.

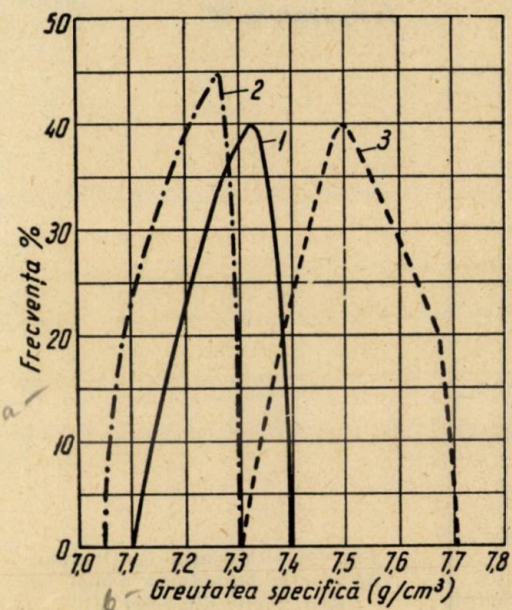



Fig. 11. — Variaţia greutăţii specifice a fontelor în urma barbotării cu azot : *1* — fonte nebarbotate ; *2* — fonte barbotate cu insuflarea azotului prin tub de grafit necăptuşit ; *3* — fonte barbotate cu insuflarea azotului prin tub de oţel căptuşit.

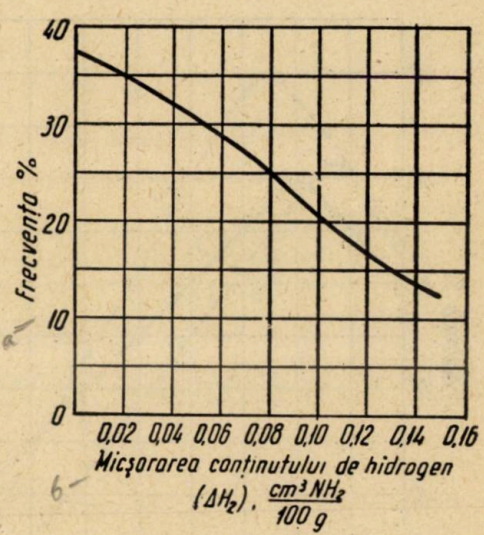



Fig. 12. — Micşorarea conţinutului de hidrogen în fontele din seria III în urma tratării cu azot.

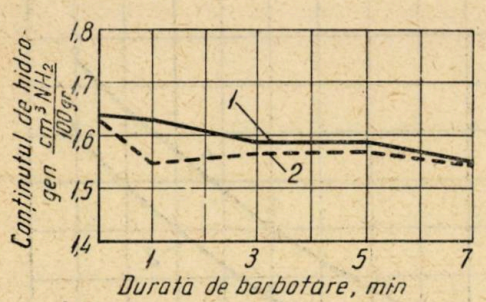



Fig. 13. — Influența duratei de barbotare a azotului asupra conținutului de hidrogen din fontele din seria II : *1* — tub de grafit necăptușit ; *2* — tub de grafit căptușit.

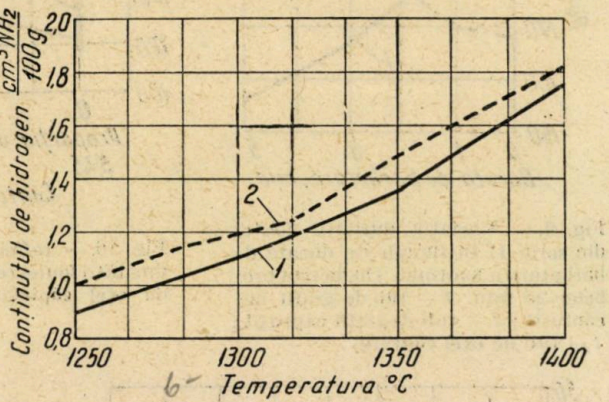



Fig. 14. — Influența temperaturii fontei din seria I asupra conținutului de hidrogen : *1* — fonte barbotate cu azot ; *2* — fonte nebarbotate.

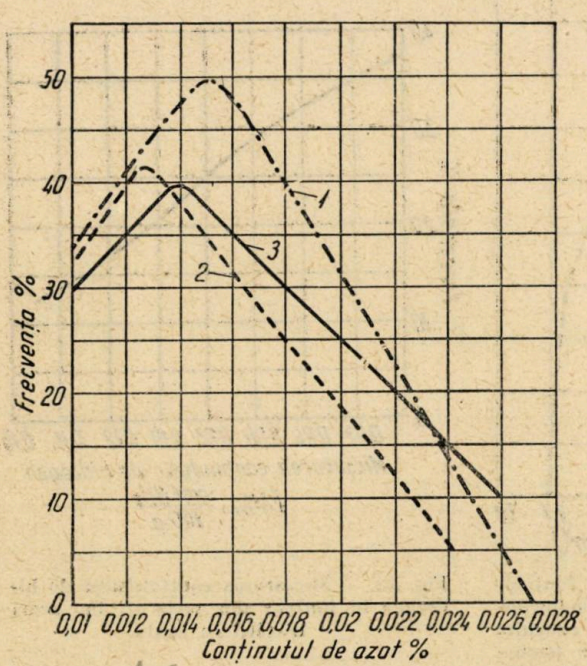



Fig. 15. — Variația conținutului de azot la barbotarea fontei cu azot. Fonte din seria III. *1* — fonte nebarbotate ; *2* — insuflarea azotului prin tub de grafit necăptușit ; *3* — insuflarea azotului prin tub de oțel căptușit.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute se pot face unele precizări în legătură cu mecanismul modificării fontelor prin barbotare cu azot.

Procesul hotărîtor care stă la baza modificării îl constituie introducerea prin consumarea tubului de grafit la barbotarea azotului, a particulelor fine de grafit, care constituie germeni ideali pentru grafitizare. O parte

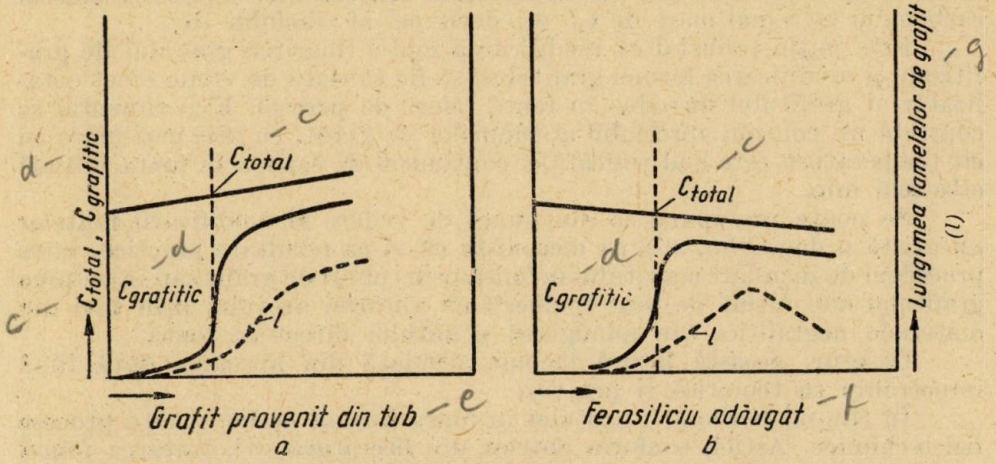



Fig. 16. — Variația conținutului și a mărimii separărilor de grafit în funcție de tendința de grafitizare a fontei : *a*) fonte modificate cu grafit ; *b*) fonte modificate cu ferosiliciu.

din cantitatea de grafit introdusă se dizolvă în fontă lichidă determinînd mărirea conținutului de carbon. Cu cît gradul de eutecticitate este mai mare, cu atît această dizolvare va fi mai redusă, ceea ce se vede și din figura 4.

Se poate face deci o legătură aproximativă între mărirea conținutului de grafit și cantitatea de grafit (din tubul de insuflare), care se consumă în timpul barbotării fontei cu azot.

Cantitatea de grafit care se introduce în fonta lichidă (grafit modificator), dacă se ține seama numai de creșterea conținutului total de carbon din fontă în urma tratării cu azot, este destul de însemnată (0,15—0,35%) și suficientă pentru a deplasa cristalizarea fontei din domeniul metastabil în cel stabil, așa cum acest fenomen are loc la modificarea fontei cu adaosuri mici (0,3—0,5%) de FeSi sau de grafit [6].

Variația $C_{total}$, $C_{grafitic}$ și a lungimii lamelelor de grafit în funcție de creșterea cantității de grafit modificator are loc ca în figura 16.

Așa dar, grafitul introdus în fonta lichidă în timpul barbotării cu azot constituie factorul grafitizant și modificatorul propriu-zis.

După cum s-a văzut, barbotarea fontei cu azot, fără participarea grafitului din tubul de insuflare, are din contră un efect antigrafitizant (fig. 5).

În cazul folosirii tubului de grafit pentru insuflare, azotul, așa cum s-a presupus [3], prin agitarea băii de fontă duce la o asimilare uniformă a modificatorului și la uniformizarea procesului de modificare.

Din punct de vedere al grafitizării, grafitul introdus şi creşterea conţinutului de carbon rezultat au un efect mai puternic, decît FeSi şi deci pentru realizarea saltului la primul interval al grafitizării sînt suficiente cantităţii mici de grafit şi măriri neînsemnate ale conţinutului de carbon. Cu alte cuvinte, grafitul şi carbonul măresc mai mult tendinţa spre grafitizare a fontei decît siliciul. Se ştie că în domeniul fontelor albe şi pestriţe efectul carbonului este mai mare de 1,5 ori decît cel al siliciului [6].

Este puţin probabil că modificarea fontei (mărirea gradului de grafitizare şi modificarea formei grafitului) să fie cauzată de vreun efect catalizator al grafitului introdus în fontă (efect de perete). Experimental se constată un consum apreciabil al tuburilor de grafit, cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată şi conţinutul de carbon în fonta iniţială este mai mic.

Se poate presupune că din punct de vedere al modificării fontelor nu există o deosebire, atît ca mecanism cît şi ca rezultate practice, între procedeul de insuflare a azotului în fontă prin tuburi de grafit sau injectarea grafitului sub formă de praf (pulberi) cu ajutorul azotului prin ţevi din materiale negrafitice sau adăugarea grafitului direct în fontă.

Desigur, această latură trebuie studiată din aproape, dată fiind importanţa sa teoretică şi practică.

În timpul barbotării azotului în fonta lichidă au loc şi alte procese fizico-chimice. Astfel, conform datelor din literatură [3], tratarea fontei cu azot micşorează conţinutul de oxigen, datorită eliminării parţiale a oxizilor la suprafaţa băii de metal, în zgură (tabela 2).

*Tabela 2*

| Conţinutul de oxigen, (miimi de procente) | | |
|---|---|---|
| În fonta iniţială | După adaos de fier vechi | După barbotarea azotului |
| 7,07 | 43,7 | 9,2 |
| 11,75 | 45,6 | 13,0 |
| 12,3 | 46,5 | 15,4 |
| 23,1 | 50,4 | 15,9 |

Totuşi micşorarea conţinutului de oxigen nu poate explica procesul de modificare care are loc, deoarece natura incluziunilor nemetalice din fontă nu se poate schimba prea mult.

Deoarece nici conţinutul de hidrogen (fig. 13) şi nici cel de azot (fig. 15) nu variază pronunţat, se poate considera că la tratarea fontei cu azot nu are loc un proces de rafinare care să influenţeze radical natura fazei lichide şi să schimbe condiţiile de cristalizare.

Deci, spre deosebire de procesul de modificare a fontei cu FeSi şi SiCa, unde rolul hotărîtor îl joacă formarea de compuşi noi şi deci schimbarea naturii incluziunilor nemetalice, precum şi desoxidarea şi desulfurarea, la modificarea fontei prin barbotarea azotului folosind tuburi de grafit, rolul hotărîtor îl joacă particulele de grafit introduse şi mărirea

conținutului de carbon prin dizolvarea parțială a acestora. Astfel se poate explica de ce procesul de demodificare (degrafitizare) la menținere în stare lichidă a fontelor tratate cu azot are loc cu mult mai puțin intens, decît la fontele tratate cu FeSi și SiCa.

Trebuie ținut seama și de faptul că modificarea la insuflarea azotului prin tub de grafit are loc în condiții de micșorare a temperaturii fontei, ceea ce mărește stabilitatea procesului (posibilitate mai mică de dizolvare a grafitului, fluctuații mai mari ale conținutului de carbon).

*Primită la redacție la data de 22 iunie 1963*

## О МЕХАНИЗМЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА БАРБОТИРОВАНИЕМ АЗОТА

### РЕЗЮМЕ

Барботирование азота в доэвтектических жидких чугунах с пониженной суммой C + Si, с использованием графитовых трубок для вдувания, приводит к резкому повышению степени графитизации чугуна и к изменению формы, размеров и распределения пластинок графита, а значит и к модифицированию чугуна.

Механизм модифицирования состоит в том, что во время вдувания азота в жидкий чугун вводят графитовые частицы из графитовой трубки; эти частицы представляют собой идеальные зародыши графитизации и усиливают склонность чугуна к графитизации за счет увеличения содержания углерода.

Показывается сравнительный эффект барботирования азотом при вдувании его через графитовые и стальные трубки, футерованные или нефутерованные огнеупорной массой. Рассматривается изменение содержания углерода, графита, водорода и азота, а также и твердости и удельного веса в зависимости от материала, из которого изготовлена трубка для вдувания, от продолжительности барботирования азота и от химического состава чугуна.

### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Структурная диаграмма чугунов, модифицированных FeSi. Точки изображают суммы C + Si чугунов, предназначенных для модифицирования путем барботирования азотом.

Рис. 2. — Влияние продолжительности барботирования азота и типа трубки для вдувания на содержание общего углерода в чугуне II серии: *1* — нефутерованная графитовая трубка; *2* — футерованная графитовая трубка; *3* — футерованная стальная трубка.

Рис. 3. — Влияние продолжительности барботирования азота на повышение содержания углерода ($\Delta C$): *1* — данные, заимствованные из работы [3]; *2* — данные собственных опытов над чугунами III серии.

Рис. 4. — Изменение повышения содержания общего углерода ($\Delta C$) в зависимости от содержания углерода в чугуне при вдувании азота через нефутерованную графитовую трубку.

Рис. 5. — Зависимость содержания графита в барботированном азотом чугуне от типа трубки для вдувания. Диаметр проб — 30 мм. Чугуны 1 серии: *1* — чугуны, небарботированные азотом: *2* — чугуны, барботированные азотом с вдуванием через нефутерованную графитовую трубку: *3* — чугуны, барботированные азотом путем вдувания через стальную трубку.

Рис. 6. — Зависимость между содержанием графита и углерода в чугунах, барботированных азотом путем вдувания через нефутерованную трубку (кривая 1), через футерованную стальную трубку (кривая 2) и в небарботированных чугунах (кривая 3).

Рис. 7. — Влияние длительности барботирования азотом жидкого чугуна на содержание графита. Диаметр проб — 30 мм. Чугуны II серии: *1* — нефутерованная графитовая трубка; *2* — футерованная стальная трубка; *3* — футерованная графитовая трубка.

Рис. 8. — Микроструктуры чугунов, отлитых в пробы размером в 10 мм, до и после барботирования (× 100, без травления): *a* — небарботированный чугун; *b* — вдувание азота через футерованную стальную трубку; *c* — вдувание азота через нефутерованную графитовую трубку.

Рис. 9. — Изменение твердости чугуна II серии в зависимости от длительности барботирования азотом. Диаметр проб — 25 мм: *1* — нефутерованная графитовая трубка; *2* — футерованная графитовая трубка; *3* — футерованная стальная трубка.

Рис. 10. — Влияние содержания углерода на твердость чугуна. Диаметр проб — 25 мм: *1* — нефутерованная графитовая трубка; *2* — футерованная стальная трубка; *3* — небарботированные чугуны.

Рис. 11. — Изменение удельного веса чугунов в результате барботирования азотом; *1* — небарботированные чугуны; *2* — барботированные чугуны; вдувание азота через нефутерованную графитовую трубку; *3* — барботированные чугуны; вдувание азота через футерованную стальную трубку.

Рис. 12. — Уменьшение содержания водорода в чугунах III серии в результате обработки азотом.

Рис. 13. — Влияние продолжительности барботирования азота на содержание водорода в чугунах второй серии: *1* — нефутерованная графитовая трубка; *2* — футерованная графитовая трубка.

Рис. 14. — Влияние температуры чугуна первой серии на содержание водорода: *1* — чугуны, барботированные азотом; *2* — небарботированные чугуны.

Рис. 15. — Изменение содержания азота при барботировании чугуна азотом. Чугун III серии: *1* — небарботированные чугуны; *2* — вдувание азота через нефутерованную графитовую трубку; *3* — вдувание азота через нефутерованную стальную трубку.

Рис. 16. — Изменение содержания и размеров графитовых включений в зависимости от склонности к графитизации чугуна: *a*) чугуны, модифицированные графитом; *b*) чугуны, модифицированные ферросилицием.

## CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DE LA MODIFICATION DES FONTES PAR LE BARBOTAGE D'AZOTE

RÉSUMÉ

Le barbotage d'azote à travers des fontes liquides hypoeutectiques ayant la somme C+Si petite, en utilisant pour l'insufflation de tubes de graphite, mène à l'accroissement brusque du degré de graphitisation

de la fonte et un changement de la forme, des dimensions et de la répartition des lamelles de graphite, donc à la modification de la fonte.

Le mécanisme de la modification consiste dans l'introduction dans la fonte liquide, durant l'insufflation de l'azote, par le tube de graphite, des particules de graphite, qui constituent les germes idéaux pour la graphitisation de la fonte due à l'augmentation de la teneur en carbone.

Les auteurs montrent, comparativement, la différence entre l'effet du barbotage à l'azote dans le cas de son insufflation par des tubes de graphite, respectivement d'acier avec ou sans revêtement de matériel réfractaire. Ils analysent la variation de la teneur en carbone, graphite, hydrogène et azote, ainsi que la dureté et le poids spécifique, en fonction du matériel du tube d'insufflation, de la durée de barbotage de l'azote et de la composition chimique de la fonte.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme structural des fontes modifiées au FeSi. Les points représentent les sommes C + Si des fontes destinées à être modifiées par le barbotage d'azote.

Fig. 2. — Influence de la durée de barbotage à l'azote et de la nature du tube d'insufflation sur la teneur totale en carbone dans la fonte de la série II : *1* — tube de graphite sans revêtement ; *2* — tube de graphite à revêtement ; *3* — tube d'acier à revêtement.

Fig. 3. — Influence de la durée de barbotage à l'azote sur l'accroissement de la teneur en carbone ($\Delta C$) : *1* — données extraites du travail [3] ; *2* — données propres, obtenues avec des fontes de la série III.

Fig. 4. — Accroissement de la teneur totale en carbone ($\Delta C$) en fonction de la teneur en carbone de la fonte lors de l'insufflation de l'azote par un tube de graphite sans revêtement.

Fig. 5. — Fréquence des teneurs en graphite de la fonte traitée par azote, insufflé par divers types de tubes. Diamètre des échantillons 30 mm. Fontes de la série I : *1* — fontes non traitées par azote ; *2* — fontes traitées par azote, insufflé par un tube de graphite sans revêtement ; *3* — fontes traitées par azote insufflé par un tube d'acier a revêtement.

Fig. 6. — Dépendance entre la teneur en graphite et la teneur en carbone dans les fontes traitées par azote insufflé par tube de graphite sans revêtement (courbe *1*) et par tube d'acier à revêtement (courbe *2*), ainsi que dans les fontes non traitées (courbe *3*).

Fig. 7. — Influence de la durée de barbotage d'azote, dans une fonte liquide, sur la teneur en graphite. Diamètre des échantillons 30 mm. Fontes de la série II : *1* — tube de graphite sans revêtement ; *2* — tube d'acier à revêtement ; *3* — tube de graphite à revêtement.

Fig. 8. — Microstructure des fontes coulées sous forme d'échantillons de $\varnothing = 10$ mm, avant et après le barbotage (sans attaque, × 100) : *a* — fonte non traitée ; *b* — azote insufflé par tube d'acier à revêtement ; *c* — azote insufflé par tube de graphite sans revêtement.

Fig. 9. — Variation de la dureté de la fonte de la série II en fonction de la durée de barbotage à l'azote. Diamètre des échantillons 25 mm ; *1* — tube de graphite sans revêtement ; *2* — tube de graphite à revêtement ; *3* — tube d'acier à revêtement.

Fig. 10. — Influence de la teneur en carbone sur la dureté de la fonte. Diamètre des échantillons 25 mm : *1* — tube d'acier à revêtement ; *2* — tube de graphite sans revêtement.

Fig. 11. — Variation du poids spécifique des fontes en fonction du barbotage à l'azote : *1* — fontes non traitées ; *2* — fontes traitées, azote insufflé par tube de graphite sans revêtement ; *3* — fontes traitées, azote insufflé par tube d'acier à revêtement.

Fig. 12. — Diminution de la teneur en hydrogène dans les fontes de la série III, par suite du traitement à l'azote.

Fig. 13. — Influence de la durée de barbotage à l'azote sur la teneur en hydrogène des fontes de la série II : *1* — tube de graphite sans revêtement ; *2* — tube de graphite à revêtement.

Fig. 14. — Influence de la température de la fonte de la série I sur la teneur en hydrogène : *1* — fontes traitées par azote ; *2* — fontes non traitées.

Fig. 15. — Variation de la teneur en azote lors du barbotage d'azote de la fonte. Fontes de la III$^{e}$ série : *1* — fontes non traitées ; *2* — azote insufflé par tube de graphite sans revêtement ; *3* — azote insufflé par tube d'acier à revêtement.

Fig. 16. — Variation de la teneur et de la grandeur des séparations du graphite en raison de la tendance de graphitisation de la fonte : *a* — fontes modifiées au graphite ; *b* — fontes modifiées au ferrosilicium.

## BIBLIOGRAFIE

1. G. BLANC, N. VOLIANIK, Fonderie, *118*, 4755 (1955).
2. G. BLANC, N. VOLIANIK, Fonderie, *130*, p. 439 (1956).
3. G. BLANC, N. VOLIANIK, Fonderie, *147*, p. 157 (1958).
4. * * Brevet francez Nr. 1030840, V.I.1951.
5. E. NICOLOIU, S. FRUCHTER, Metalurgia, *12* (1963).
6. K. I. VAŞCENKO, *Fonta modificată*, I.D.T., Bucureşti, 1952.

# EFECTUL CHIMIC AL MEDIULUI ASUPRA OȚELULUI LICHID DUPĂ EVACUAREA DIN CUPTOR

DE

J. PŘJIBYL*)

Oțelul carbon destinat turnării pieselor vine în contact alternativ după evacuarea din cuptor cu diferite medii (jgheabul de scurgere, oala de turnătorie, atmosfera, forma de turnare etc.). Acestea acționează asupra oțelului din punct de vedere fizic, mecanic și chimic. Mai ales efectele chimice pot avea consecințe foarte importante asupra calității oțelului turnat, în special din punctul de vedere al formării suflurilor.

Aceasta capătă o importanță deosebit de mare o dată cu introducerea pe scară mare a metodei de turnare a oțelului în forme crude, cînd se constată o tendință mare de formare a suflurilor în piesele turnate. De această problemă s-au ocupat mai de mult o serie de cercetători [1]—[11]. Lucrările lor reprezintă o contribuție însemnată la soluționarea ei, deși au existat uneori diferențe principale în ceea ce privește metodele lor de lucru și respectiv concluziile.

Concluziile din lucrări mai recente [12] — [16] nu diferă între ele ca fond. În aceste lucrări se atribuie o însemnătate exagerată conținutului de oxigen din oțel.

În lucrarea de față se prezintă unele idei proprii cu privire la această problemă, fără a se repeta cele expuse în unele articole publicate anterior [5], [13], [14].

## GRADUL DE DEZOXIDARE A OȚELULUI

Elaborarea oțelului în cuptor se termină de obicei prin adăugarea de siliciu. Adaosul de aluminiu se face de obicei la evacuarea oțelului în oală. Cu aceasta se termină dezoxidarea.

*) Josef Přjibyl, doctor în științe tehnice, este șeful catedrei de turnătorie la Școala Superioară de Mine din Ostrava — R. S. Cehoslovacă.

La sfîrşitul dezoxidării, oţelul dezoxidat conţine întotdeauna un anumit exces de siliciu şi aluminiu în funcţie de conţinutul de oxigen care a existat în oţel. Acest exces reprezintă o rezervă pentru legarea oxigenului care intră ulterior în oţel (după sfîrşitul dezoxidării,— aşa-zisa oxidare ulterioară).

Conţinutul de siliciu în oţelurile carbon calmate oscilează practic între 0,25—0,40%. Conţinutul de aluminiu este de obicei de circa 0,1%. Din punct de vedere stoichiometric siliciul poate lega 0,285—0,455% $O_2$, iar aluminiul numai 0,09% $O_2$. În cazul unui conţinut de 0,3% Si şi 0,1% Al, acestea pot lega în total 0,432% $O_2$.

Ambele elemente de dezoxidare arătate mai sus leagă însă în realitate o cantitate de

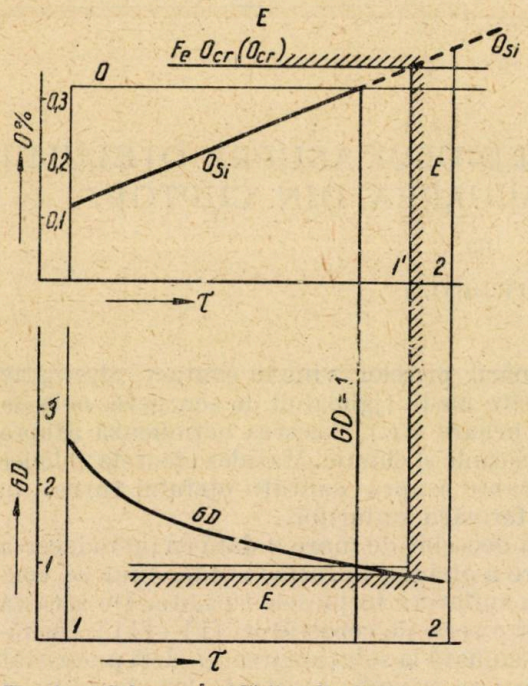



Fig. 1. — Schema oxidării ulterioare a oţelului dezoxidat cu Si.

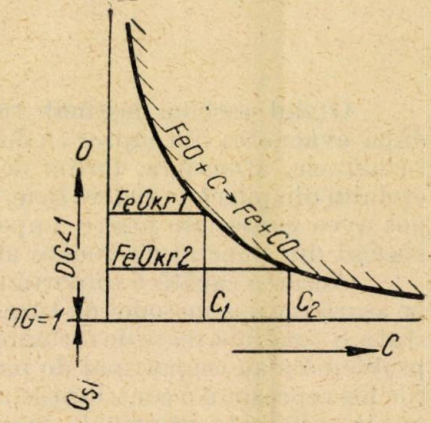



Fig. 2. — Echilibrul între conţinutul de carbon şi oxigen activ în oţel.

oxigen mai mică decît cea arătată, deoarece mai ales aluminiul se combină parţial, în afară de acesta, cu S, $N_2$ şi $H_2$. Siliciul de asemenea poate să lege parţial $H_2$. Deoarece afinitatea Si şi Al faţă de elementele arătate este variabilă pentru condiţii diferite, nu este posibil să se determine cu precizie cantitatea maximă de $O_2$ legată. În tot cazul această cantitate este mai mică decît cea arătată mai sus şi numai de această cantitate de $O_2$ ne vom ocupa în cursul studiului ce urmează.

În cele ce urmează considerăm că adaosurile de Si şi de Al se asimilează complet şi se repartizează uniform în masa de oţel lichid.

În figura 1, axa verticală reprezintă conţinutul de $O_2$. Linia orizontală O reprezintă conţinutul de oxigen total care se poate lega cu Si existent în oţel după evacuarea din cuptor. Conţinutul de $O_2$ legat în mod real cu Si este reprezentat prin linia $O_{Si}$. Deoarece legarea $O_2$ cu Si se produce în cuptor în timpul dezoxidării, linia $O_{Si}$ are un punct iniţial mai ridicat.

Datorită oxidării ulterioare, crește conținutul de $O_2$, care se leagă cu Si sub forma de $SiO_2$, linia $O_{Si}$ urcîndu-se în raport cu timpul (axa orizontală $\tau$ reprezintă timpul).

Gradul de dezoxidare *GD* poate fi definit prin raportul:

$$GD = \frac{O}{O_{Si}}.$$

În momentul 1 (după repartizarea Si în baia de oțel din cuptor), *GD* are o anumită valoare care este proporțională cu raportul $O/O_{Si}$ din același moment. Valoarea lui O rămîne constantă, iar valoarea lui $O_{Si}$ crește mai încet sau mai repede în timp (în raport cu intensitatea oxidării ulterioare). De aici rezultă că valoarea lui *GD* scade cu timpul pînă la un anumit moment pentru care:

$$O = O_{Si} \quad \text{sau} \quad GD = 1.$$

Începînd din acest moment se termină legarea $O_2$ cu Si din oțel. Oxigenul care intră mai tîrziu în oțel se poate lega numai cu Fe sub forma activă de FeO dizolvat în oțel.

Dacă conținutul de FeO produs în acest fel depășește o limită critică $FeO_{cr}$ (sau numai $O_{cr}$, vezi linia $FeO_{cr}$ din fig. 1), FeO intră în reacție cu C care se găsește în oțel:

$$FeO + C = Fe + CO$$

Din această reacție într-un domeniu omogen se produce gazul CO, care dă impulsul pentru formarea bulelor endogene. În momentul nașterii lor, bulele de CO sînt mai mici de 0,01 mm [17]. În aceste bule difuzează și se asociază în interior și celelalte gaze dizolvate fizic, mai ales hidrogenul, iar bulele cresc. O astfel de creștere este caracteristică pentru bulele endogene din oțel.

Valoarea lui $FeO_{cr}$ (sau $O_{cr}$) depinde de conținutul de C din oțel (fig. 2) și într-o oarecare măsură de temperatură (nu este reprezentată în figură). Oțelurile cu un conținut mic de carbon au deci un conținut de $FeO_{cr}$ mai mare decît oțelurile cu conținut mare de carbon.

Partea inferioară din figura 1 arată variația valorii lui *GD*, în raport cu timpul. Această curbă idealizată rezultă din presupunerea că valoarea lui $O_{Si}$ variază în timp după o linie dreaptă (vezi partea superioară din fig. 1). În realitate, valoarea lui $O_{Si}$ nu variază atît de regulat. Se marchează de asemenea și zona *E* a formării suflurilor.

Procesul descris se dezvoltă pînă la formarea de sufluri de CO în cazul cînd oțelul rămîne în stare lichidă (deci capabil de reacție), pînă în momentul 1′. Dacă oțelul se solidifică înainte de momentul 1′, nu se formează sufluri de CO. Rezultă deci că factorul timp este aici de mare importanță. Dacă oțelul se dezoxidează numai datorită cantității obișnuite de Si, se întîmplă adesea ca valoarea lui $O_{Si}$ să depășească valoarea lui $O_{cr}$ — încă în stare lichidă a oțelului — din care cauză se formează sufluri endogene.

Pericolul descris mai sus constrînge pe metalurgi să folosească un adaos majorat de Si (de exemplu după Wlodawer ar trebui ca la tur-

narea în forme crude să se folosească un adaos de Si cu 0,04—0,06 % mai mare decît la turnarea în forme uscate [16]), sau să se aleagă de obicei o altă dozare de Al (dezoxidant mai puternic) care se adaugă în jetul de oțel la evacuarea în oală.

Adaosul de Al deplasează curbele $O_{Si}$ și $GD$ după cum rezultă din figura 3; în momentul 1 se adaugă în cuptor siliciu, în momentul 2 se

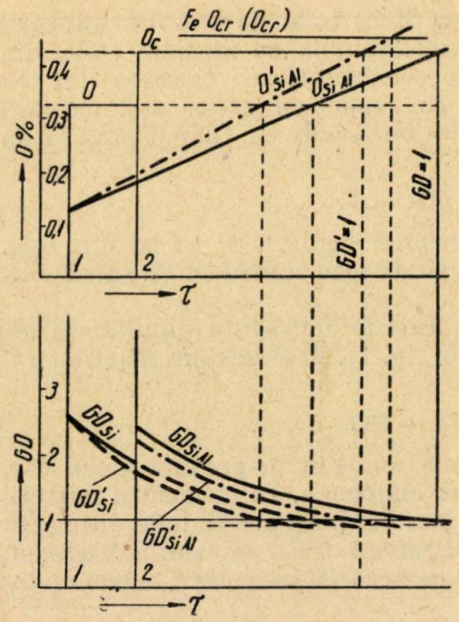



Fig. 3. — Schema oxidării ulterioare a oțelului dezoxidat cu Si și Al.

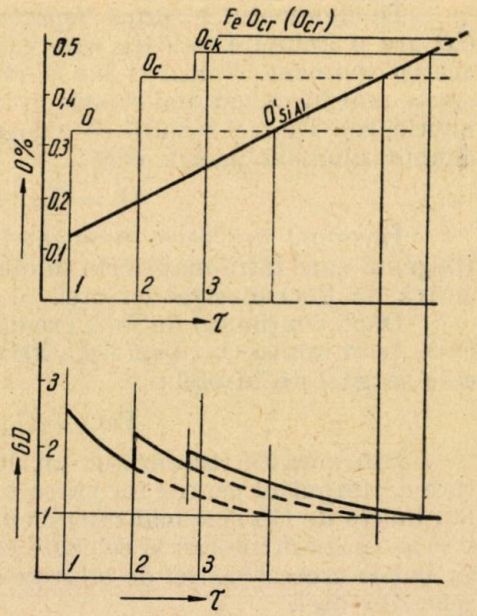



Fig. 4. — Schema oxidării ulterioare a oțelului dezoxidat cu Si și Al, adăugat în două etape.

adaugă Al în oală, din care cauză O se deplasează brusc în momentul 2 pînă în poziția $O_c$.

Prin adaosul de aluminiu se evită formarea de sufluri la oxidarea ulterioară obișnuită (curba $O_{SiAl}$ este mai joasă decît curba $O_c$ pînă la solidificarea oțelului). Cînd procesul ulterior de oxidare este foarte puternic (curba $O'_{SiAl}$), este posibil ca curba $O'_{SiAl}$ să depășească înainte de solidificare valoarea $O_{cr}$, din care cauză în piesele turnate vor apare sufluri.

În partea inferioară a figurii 3 se arată variația lui $GD$ în raport cu timpul (în faza I $GD_{Si}$, în faza II $GD_{SiAl}$) și anume prin curba discontinuă trasată cu linie plină (saltul se produce în momentul 2) pentru intensitatea obișnuită de oxidare ulterioară, iar prin curba întreruptă ($GD'_{Si}$, $GD'_{SiAl}$) pentru o oxidare ulterioară foarte puternică.

În cazul unei oxidări ulterioare deosebit de puternice, se poate adăuga o cantitate mai mare de Al (bucăți de Al) în oalele de turnare, anume în momentul 3 (fig. 4). În acest caz elementele de dezoxidare pre-

zente pot lega cantități și mai mari de $O_2$ ($O_{cr}$). În partea inferioară a figurii 4 se arată din nou variația în salturi a *GD*.

La oțelurile cu tendință de rupere fragilă (oțeluri slab aliate CrNi sau CrNiMo) se admite doar un adaos foarte mic de Al (max. 0,3 kg/t pentru turnarea în forme uscate și max. 0,5 kg/t pentru turnarea în forme crude). În astfel de cazuri, trebuie să se aleagă un conținut corespunzător mai mare de siliciu.

## DESFĂȘURAREA ÎN TIMP A PROCESULUI ULTERIOR DE OXIDARE

Este necesar să cunoaștem factorii care influențează asupra oxidării ulterioare, pentru a putea dirija cît mai mult aceste procese. În diferite perioade, oxidarea ulterioară are o desfășurare diferită. De aceea este de dorit ca procesul de oxidare să se împartă în următoarele faze:

A. Oxidarea ulterioară înainte de turnarea oțelului în formă:

Faza I: curgerea oțelului din cuptor în oală;

Faza II: din oală pînă la intrarea oțelului în pîlnia de turnare.

B. Oxidarea ulterioară în formă:

Faza III: trecerea oțelului prin rețeaua de turnare;

Faza IV: umplerea cavității formei;

Faza V: oxidarea ulterioară după ce s-a terminat umplerea cavității formei (oțelul nu mai curge).

În figura 5 se arată schematic desfășurarea procesului ulterior de oxidare și variația gradului de dezoxidare în diferitele faze.

A. *Oxidarea ulterioară înainte de turnarea oțelului în formă. Faza I.* Oțelul care se evacuează din cuptor vine în contact cu jgheabul de scurgere și cu atmosfera.

La contactul cu jgheabul de scurgere gradul de dezoxidare scade cu atît mai mult cu cît temperatura oțelului la evacuare este mai mare (factor material), cu cît jgheabul de scurgere este mai umed, cu cît orificiul de evacuare are dimensiuni mai mici, și deci viteza de scurgere exprimată în kg/min este mai mică, și cu cît suprafața jgheabului de scurgere este mai mare (factori constructivi).

Umiditatea jgheabului influențează însă cel mai mult; cînd jgheabul de scurgere este complet uscat, ceilalți factori își pierd deci importanța și oțelul practic nu se oxidează din cauza jgheabului.

Contactul oțelului cu atmosfera provoacă o scădere a gradului de dezoxidare cu atît mai mare, cu cît temperatura oțelului de evacuare este mai mare, atmosfera este mai umedă, jetul de oțel este mai subțire, evacuarea mai înceată și de durată mai mare.

Atmosfera are întotdeauna un efect oxidant asupra oțelului, care este mai puternic cînd conținutul de umiditate în aer este mai mare. În cazul unei umidități relative a aerului de 100%, capacitatea de oxidare a atmosferei față de oțel este cu 4% mai mare decît la o umiditate de 50% [16].

Pentru reducerea oxidării ulterioare în faza I sînt necesare: un jgheab de scurgere bine uscat, o temperatură a oțelului la evacuare cît mai scăzută, o suprafață cît mai mică și o viteză cît mai mare a jetului de oțel.

Umiditatea variabilă a aerului reprezintă pînă acum un factor nereglabil, deoarece depinde de condiţiile meteorologice.

Un jgheab de scurgere umed are un efect dezavantajos mai ales asupra primelor cantităţi de oţel care se scurg pe jgheab. În oală însă oţelul se amestecă datorită convecţiei forţate din care cauză gradienţii de con-

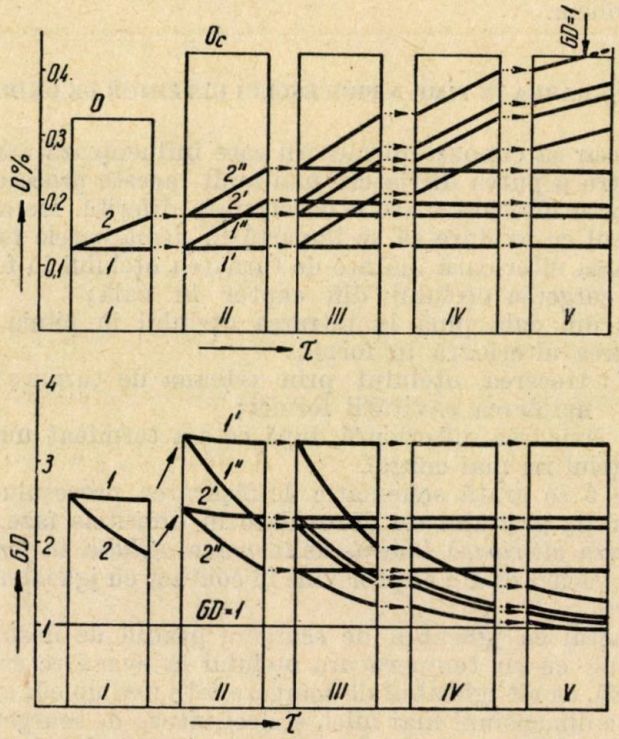



Fig. 5. — Schema desfăşurării oxidării ulterioare în cele 5 faze.

centraţie din oală practic dispar. Este adevărat că în oală influenţa de oxidare a atmosferei este mai slabă, dar intensitatea scade cu timpul doar într-o măsură mai mică, deoarece aerul vine din nou în contact cu oţelul datorită mişcării oţelului lichid prin convecţie gravitaţională liberă (procesul este cvasistaţionar).

Oxidarea ulterioară nedăunătoare este reprezentată schematic în figura 5 prin curba *1*, iar cea dăunătoare prin curba *2* — ambele avînd loc în faza I.

*Faza II.* Oxidarea ulterioară poate avea intensităţi diferite în funcţie de sistemul de turnare (dacă se folosesc oale de turnare mari sau dacă oţelul se toarnă din oale mari în oale de mînă şi abia după aceasta în forme).

Cînd se lucrează numai cu oale de turnătorie mari, scăderea gradului de dezoxidare are loc cu atît mai repede, cu cît temperatura oţelului este

mai mare, oala de turnătorie, căptușeala oalei și atmosfera mai umede, suprafața oalei și a oțelului în oală mai mare și cu cît este mai mare suprafața și mai mică viteza de scurgere a jetului liber de oțel din oală.

Hotărîtoare este umiditatea oalei. Cînd oala este bine uscată și încălzită și cînd suprafața oțelului este complet acoperită de zgură, suprafața oalei și a băii de oțel din oală își pierd aproape importanța lor. Jetul de oțel liber din oală pînă la pîlnia de turnare trebuie să fie cît mai scurt și nu trebuie să se ramifice, deoarece prin aceasta crește suprafața jetului. Dacă oțelul se solidifică la orificiul de evacuare a cuptorului nu trebuie să se folosească oxigen.

În cazul cînd se folosește turnarea din oale mari în oale de turnare de mînă, pentru oalele mari este valabil tot ce s-a afirmat pînă acum (inclusiv în legătură cu rolul suprafeței jetului de turnare a oțelului). În oalele de turnare manuală acționează din nou factorii mai sus arătați, doar cu diferența că suprafața din oalele de turnare mici este mai mare, din care cauză scăderea lui *GD* se produce mai repede decît la sistemul de turnare dintr-o singură oală. La acești factori se mai adaugă umiditatea, oxizii, suprafața și durata de scufundare a barelor pentru îndepărtarea zgurei. Același efect îl au și alte diferite obiecte pe care le scufundăm în oțel pentru a-l răci mai repede.

Căile pentru reducerea oxidării în faza II sînt deci clare. Cel mai potrivit este sistemul de turnare cu o singură oală, însă în acest caz trebuie să ținem seama de efectele puternice de eroziune ale jetului din oțel asupra formei, în care scop se execută verificările necesare. Cînd există pericolul ca în timpul fazelor urmtătoare $GD < 1$, este necesar ca în faza II să se execute adaosul potrivit de Al în oalele de turnare.

Faza II se leagă de faza I în partea superioară și cea inferioară a figurii 5. În acest caz curbele *1''* și *2''* de sus (oxidarea ulterioară) și *1''* și *2''* de jos (variația *GD*) corespund condițiilor foarte dezavantajoase ale oxidării ulterioare (oale mari și mici de turnare insuficient uscate), iar curbele *1'* și *2'* corespund condițiilor favorabile de oxidare ulterioară (mai ales cînd se folosesc oale de turnare bine uscate).

B. *Oxidarea ulterioară în formă. Faza III.* În timpul cînd jetul de oțel trece prin rețeaua de turnare, acesta vine în contact mai ales cu forma și numai frontul jetului de oțel vine în contact cu aerul (ceea ce este neglijabil). Oxidarea ulterioară este cu atît mai puternică cu cît temperatura oțelului ce trece prin rețea este mai mare ; forma în zona rețelei de turnare este mai umedă ; cantitatea produselor de reducere la suprafața de contact între oțel și formă și suprafața jetului de oțel este mai mare și cu cît este mai turbulent jetul în care are loc difuzia de convecțiune [18].

O influență hotărîtoare o are umiditatea formei în zona rețelei de turnare. În formele uscate, în timpul fazei II se produce o oxidare neînsemnată, în timp ce în formele crude oxidarea ulterioară are loc intens (faza III din fig. 5).

Turnarea în forme din șamotă are același efect ca și turnarea în forme uscate din nisip. Influența produselor reducerii se ia în considerație cînd se folosesc lianți organici. Produsele reducătoare slăbesc efectul de oxidare a formei.

În cazul formelor umede primele cantități de oțel care trec prin sistemul de turnare se oxidează mai intens, iar ultimele mai puțin. Rezultă deci că intensitatea oxidării ulterioare în faza III este nestaționară.

Măsurile de control luate în legătură cu oxidarea ulterioară a oțelului în faza III nu trebuie să ducă la renunțarea cu desăvîrșire la metoda progresivă de turnare în forme crude.

*Faza IV.* Această fază este strîns legată de faza III. Suprafața de contact a oțelului cu suprafața formei și cu atmosfera din cavitatea formei oscilează de obicei între limite diferite în funcție mai ales de construcția piesei turnate. Aici influențează toți factorii arătați în cazul fazei III, adăugîndu-se însă și acțiunea de oxidare a formei.

Dacă evaporarea umidității formei întîrzie pînă la formarea crustei superficiale (de exemplu prin prăfuirea cu ciment Portland a suprafeței formei), începutul acțiunii vaporilor de apă se decalează în timp și prin aceasta scade pericolul de oxidare.

Oxidarea ulterioară datorită atmosferei este cu atît mai puternică, cu cît temperatura oțelului este mai ridicată, umiditatea atmosferei mai mare, suprafața oțelului în timpul turnării mai mare și cu cît jetul de oțel este mai turbulent.

Efectul de oxidare al aerului este mai slab decît cel al formei neuscate, însă mai puternic decît cel al formei bine uscate sau din amestecuri cu lianți organici. Folosirea unei tehnici de turnare corecte [14] reprezintă o măsură bună de micșorare a acestor influențe.

La umplerea laminară a cavității formei, forma crudă are influență numai asupra stratului de oțel de la suprafața jetului. Difuzia naturală nu este suficientă pentru îndepărtarea gradientului de concentrație O (fig. 5). Suprafața stratului de oțel oxidat face ca straturile interioare de oțel să devină pasive față de continuarea oxidării. Efectul de oxidare total este deci mult mai slab decît în cazul umplerii turbulente a formei. Dacă conținutul de O depășește valoarea lui $O_{cr}$ numai la suprafață, atunci se formează doar sufluri marginale, iar mijlocul peretelui piesei rămîne sănătos.

## ACȚIUNEA OȚELULUI ASUPRA FORMEI ÎN TIMPUL UMPLERII ACESTEIA (FAZA III ȘI IV)

*Efectul fizic.* În funcție de drumul parcurs de jetul de oțel în cavitatea formei, frontul jetului se răcește cel mai mult, iar cantitățile de oțel care intră în formă mai tîrziu se răcesc mai puțin. La sfîrșitul turnării, repartizarea longitudinală a temperaturii în piesa turnată se prezintă conform curbei $t_s$ din figura 6, care este construită schematic pentru momentul sfîrșitului de turnare (în figură $S$ reprezintă lungimea cavității formei). Temperatura suprafeței de lucru a formei din același moment este caracterizată prin curba $t_f$: temperatura este mai mică la frontul jetului, comparativ cu cea a cantităților de oțel care pătrund mai tîrziu în cavitatea formei.

În funcție de scăderea temperaturii oțelului — începînd de la pîlnia de turnare și pînă la frontul jetului de oțel — variază de asemenea și

viscozitatea oțelului $\nu$ [19] precum și durata de menținere a oțelului în stare lichidă $\tau_{II}$ la suprafața de contact cu forma (fig. 6 și 7).

Presiunea vaporilor de apă $D$ în formă are valoare maximă la turnare și minimă la frontul jetului de oțel.

Se vede deci că cîmpul fizic (cîmpul de temperatură, cîmpul presiunii vaporilor de apă, repartizarea viscozității oțelului) al sistemului

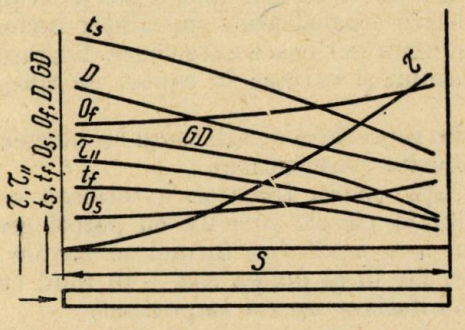



Fig. 6. — Repartizarea schematică a unor valori fizice și chimice în piesa turnată la sfîrșitul turnării.

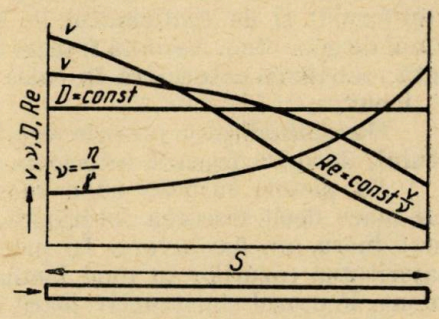



Fig. 7. — Schema variației numărului Re pe lungimea piesei turnate.

alimentator — formă nu este același în și între cele două medii. Acest lucru poate provoca reacții fizice (formarea suflurilor și aderențelor) mai ales în acele locuri unde există gradienți energetici mari ($t_f/t_s$), rezistențe mici la reacție și o durată de reacție mare ($\tau_{II}$), și anume în zona din apropierea locului de alimentare a piesei.

*Efectul chimic.* Acesta este în legătură cu efectul fizic. La sfîrșitul turnării există de-a lungul canalului de alimentare o repartizare a concentrației de oxigen $O_f$ și $O_s$ conform figurii 6. Acest cîmp chimic neuniform la limita între formă și piesa turnată și în piesa turnată provoacă reacții chimice. Atîta timp cît $GD > 1$, $O_2$ din formă se leagă cu anumite elemente dezoxidante libere din oțel (Al și Si). Dacă $GD < 1$, $O_2$ se leagă practic numai cu Fe, iar în cazul cînd conținutul de FeO depășește conținutul de $FeO_{er}$, se formează sufluri endogene.

Reacțiile descrise se pretrec în formă mai pronunțat la frontul jetului, deoarece aici există condiții care le favorizează.

FeO se poate lega și cu $SiO_2$ (granule de cuarț) din formă, formînd fayalit (aderențe chimice), însă numai în acele locuri unde există un timp de reacție ($\tau_{II}$) mai mare, precum și cantități mai mari de FeO. Este limpede că aderența chimică (reacție eterogenă) acționează de fapt în direcția unei slăbiri a reacției omogene dintre FeO și C și implicit contrar formării suflurilor marginale.

*Efectul mecanic.* Scăderea temperaturii jetului de oțel și a viscozității oțelului, precum și creșterea frecării exterioare a oțelului la contactul cu forma datorită măririi suprafeței de contact duce la frînarea curgerii metalului în formă chiar și în cazul unei presiuni metalo-statice constante. În cazul unei alimentări în sifon, viteza frontului jetului se reduce și mai

mult, mai ales dacă avem o secțiune transversală mărită a canalului de alimentare.

Viteza frontală liniară este un factor limitativ, aceasta determinînd concomitent și viteza celorlalte procese.

Frecarea lichidului în mișcare de peretele formei depinde direct de presiunea specifică (presiunea metalo-dinamică și metalo-statică în locul dat), de pătratul vitezei liniare a jetului, de suprafața de contact existentă (oțel-formă) și de coeficientul de frecare (rugozitatea suprafeței formei, filmul de gaze etc.). Această frecare o denumim frecare exterioară. Ea reprezintă rezistența exterioară în calea jetului și variază în raport cu timpul și locul.

Dar și fluiditatea proprie a oțelului reprezintă o rezistență la curgerea jetului, datorită frecării interioare diferite (viscozitate).

La piesele turnate cu o suprafață mare, frecarea exterioară este mai mare decît frecarea interioară, iar la piesele turnate cu pereți groși acest lucru are loc invers. În primul caz, cavitatea formei se umple în majoritatea cazurilor în mod laminar, iar în al doilea caz — în mod turbulent. Factorul constructiv joacă aici desigur un rol important.

Toți factorii de mai sus pot fi exprimați prin numărul nedimensional

$$\mathrm{Re} = \frac{v.D}{\nu},$$

în care:

$v$ = viteza liniară a curentului (scade cu timpul);
$\nu$ = viscozitatea cinematică ($\nu = \eta/\gamma$), care scade în raport cu timpul și cu locul;
$\eta$ = viscozitatea dinamică;
$\gamma$ = greutatea specifică;
$D$ = diametrul hidraulic (oscilează în raport cu construcția cavității formei).

Repartizarea valorilor lui $v$ și $\nu$ în cazul cînd $D$ și Re sînt constanți este reprezentată schematic în figura 7. Cînd $D$ este constant, numărul Re scade în funcție de timp și loc. În piesele turnate reale există desigur condiții în general diferite, deoarece $D$ = const.

Atîta timp cît $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{cr}$ (pentru oțel Re are valoarea 3 000) jetul va fi turbulent. Se vede deci că de numărul Re sînt legați gradienții energetici ai curentului (temperatura, viteza de turnare și concentrația). În cazul unui jet turbulent, toți acești parametri lipsesc în mod practic, deoarece are loc o difuzie de convecție. Numai gradienții situați la limita dintre piesa turnată și formă se mențin mai mult timp.

În cazul unui curent laminar, dimpotrivă se formează gradienți energetici, deci și gradienți de concentrație. Gradienții la limita piesă-formă se păstrează și aici.

## INFLUENȚA CONCOMITENTĂ A Re ȘI $O_s$ ASUPRA CALITĂȚII OȚELULUI TURNAT

În figurile 8 și 9 se reprezintă practic toate combinațiile posibile dintre Re și $O_s$ în timpul umplerii cavității formei (peretele piesei turnate are o secțiune transversală și o lungime $S$ uniformă și reprezintă axa

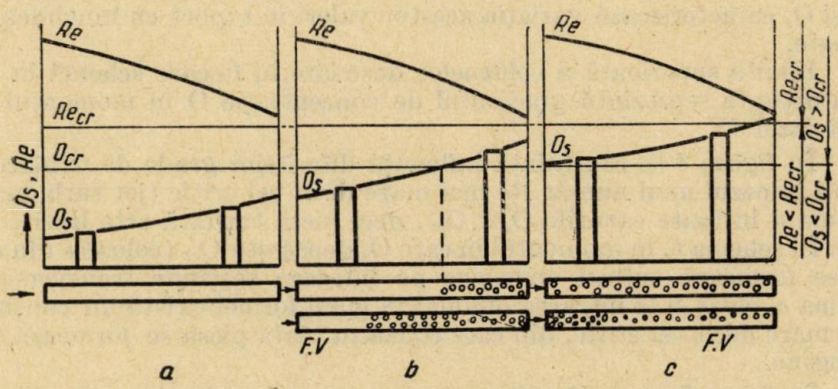



Fig. 8. — Oxidarea ulterioară a oțelului în formă, în cazul curgerii turbionare.

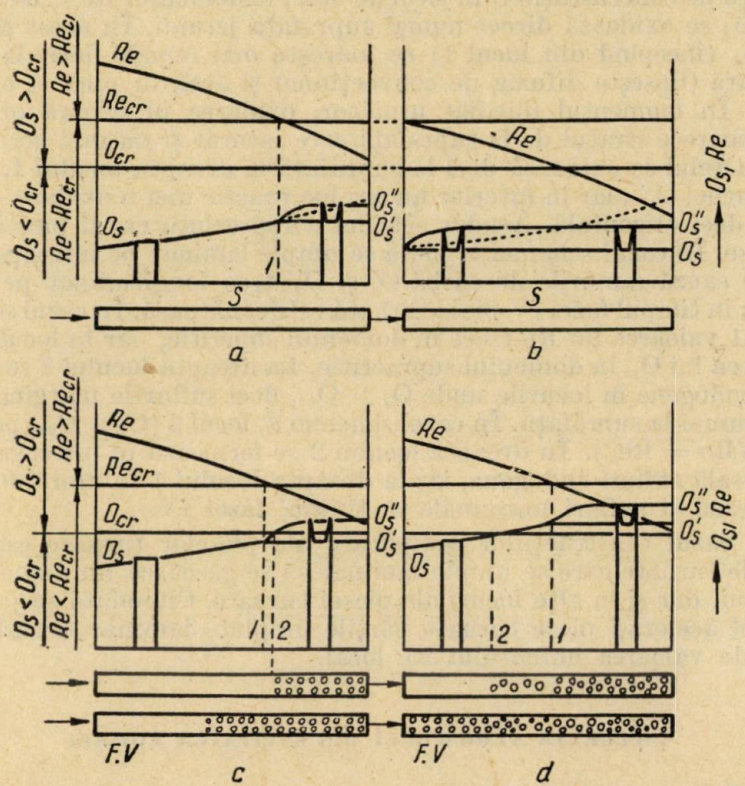



Fig. 9. — Oxidarea ulterioară a oțelului în formă, în cazul curgerii turbionare și laminare.

orizontală a schemelor). $Re_{cr}$ și $O_{cr}$ sînt indicate prin linii orizontale. Curbele Re și $O_s$ caracterizează variația acestor valori în raport cu lungimea piesei turnate.

Limita superioară a coloanelor desenate în fiecare schemă în stînga și în dreapta reprezintă gradientul de concentrație O în momentul sfîrșitului fazei IV.

În figura 8 se reprezintă influența diferitelor grade de oxidare ulterioară în cazul unui număr Re mai mare decît cel critic (jet turbionar). În schema *a* în toate cazurile $O_s < O_{cr}$, deci piesa turnată este lipsită de sufluri. În schema *b*, în momentul în care $O_s$ depășește $O_{cr}$ (coloana din dreapta) se formează sufluri endogene pe întreaga secțiune transversală. În schema *c*, chiar și la intrarea oțelului în golul formei există un conținut $O_s$ mai mare decît cel critic, din care cauză în toată piesa se formează sufluri endogene.

În figura 9 se arată influența unui jet mai mult sau mai puțin laminar și la diferite grade de oxidare ulterioară. În cazul $Re > R_{cr}$ lipsesc gradienții de concentrație O în jetul de oțel; în domeniul $Re < Re_{cr}$ (curgere laminară) se oxidează direct numai suprafața jetului. În acest caz, conținutul $O_s$ (începînd din locul 1) se mărește mai repede decît la curgerea turbionară (lipsește difuzia de convecțiune) și aceasta pînă la o anumită valoare. În momentul imediat următor, oxidarea ulterioară practic lipsește, deoarece stratul de la suprafață este saturat și nu mai permite difuzia $O_2$. Oțelul se oxidează deci la suprafață la dreapta locului 1, după ramura curbei $O_s''$, iar în interior nu are loc practic nici o oxidare — ramura $O_s'$ este deci orizontală. Așadar schema *a* reprezintă cazul piesei turnate sănătoase. În cazul schemei *b*, piesa se umple laminar pe întreaga lungime din care cauză ramurile de curbă $O_s'$ și $O_s''$ trec longitudinal pe întreaga schemă; în timpul fazei IV piesa turnată este sănătoasă. În cazul schemei *c*, în locul 1 valoarea lui Re trece în domeniul subcritic, iar în locul 2 are loc deplasarea lui $O_s$ în domeniul supracritic. La dreapta locului 2 se formează sufluri endogene în locurile unde $O_s > O_{cr}$, deci suflurile marginale se formează numai la suprafață. În cazul schemei *d*, locul 2 ($O_s = O_{cr}$) precedează locul 1 ($Re = Re_{cr}$). În dreapta locului 2 se formează în întreaga secțiune transversală sufluri endogene, iar la dreapta locului 1 în afară de aceasta, se formează și sufluri marginale în timpul fazei IV.

În cazul construcțiilor complicate ale pieselor turnate este posibil ca părțile turnate care se umplu laminar să se găsească nu numai la frontul jetului, dar și în alte locuri ale piesei turnate. Cîteodată se schimbă în interiorul acelorași piese turnate părțile umplute laminar și turbulent în funcție de valoarea numărului Re local.

## INFLUENȚA ATMOSFEREI DIN CAVITATEA FORMEI

La piesele în formă de bară valoarea $F_F/F_G$ poate fi considerată mare ($F_F$ = suprafața de contact a oțelului cu forma; $F_G$ = suprafața totală a oțelului lichid în timpul umplerii formei).

În aceste condiții putem neglija oxidarea ulterioară datorită suprafeței de contact dintre oțel și atmosferă ($F_A$) ($F_A = F_G - F_F$). $F_F$ și $F_G$ cresc în acest caz o dată cu timpul și raportul lor poate oscila deci în mod diferit.

În general trebuie să se ia în considerare valoarea lui $F_A$, cu toată acțiunea slabă de oxidare a atmosferei comparativ cu forma. În cazul

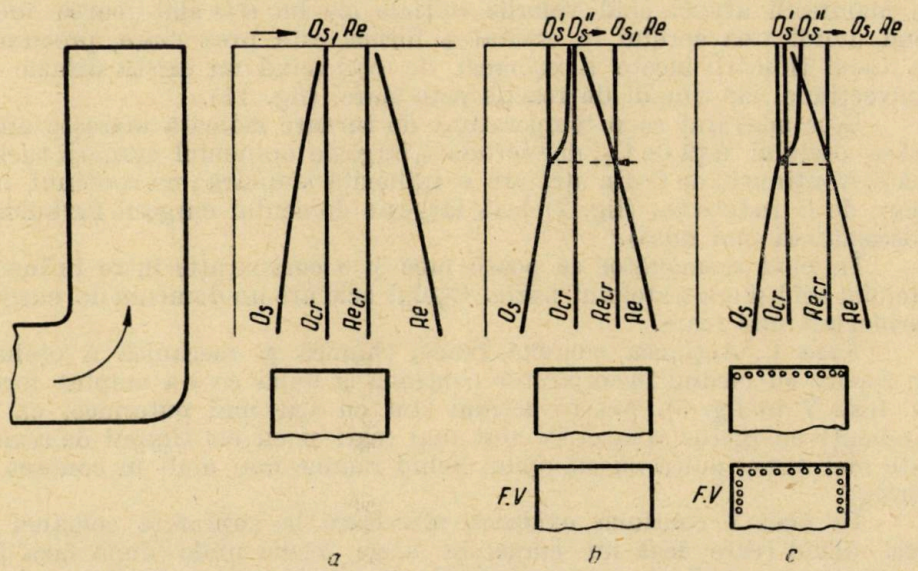



Fig. 10. — Oxidarea ulterioară a oțelului datorită aerului din cavitatea formei.

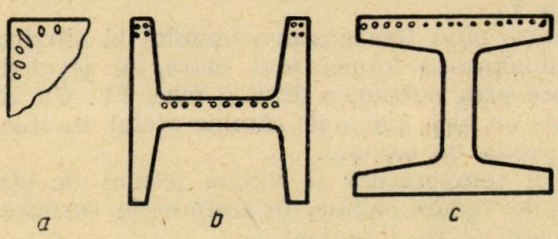



Fig. 11. — Rezultatele oxidării ulterioare în cavitatea formei.

unor valori inițiale relativ mici ale lui *GD* este uneori suficient să se depășească valoarea lui $O_{cr}$ la oxidare datorită atmosferei din cavitatea formei, dar numai în anumite porțiuni ale turnării și anume de regulă la oglinda coloanei de oțel care se ridică liniștit în cavitatea formei (în acest caz lipsește difuzia de convecțiune).

În partea stîngă a figurii 10 se redă cazul unei piese turnate din partea de jos. Schemele *a*, *b*, *c*, arată diferitele condiții de oxidare ale oțelului în timpul curgerii și după aceasta.

*Schema a*: $Re > Re_{cr}$; $O_s < O_{cr}$; piesă sănătoasă.

*Schema b*: forma inferioară se umple turbulent, iar cea superioară laminar. Curba $O_s$ se ramifică la $Re_{cr}$ în ramurile $O_s'$ și $O_s''$. La sfîrșitul fazei IV piesa nu are sufluri.

*Schema c*: în punctul corespunzător $Re_{cr}$ valoarea lui $O_s$ a crescut atît de mult, încît ramura $O_s''$ va depăși curînd $O_{cr}$: la suprafața coloanei de oțel se formează, începînd de la umplerea formei (faza IV), sufluri marginale, chiar și la turnarea în forme uscate. Astfel de fenomene se manifestă atunci cînd valorile inițiale ale lui *GD* sînt foarte mici; cînd umiditatea aerului în cavitatea formei este prea mare, precum și în cazul ridicării încete a coloanei de oțel (cînd nu există difuzie de convecțiune, iar timpul de reacție este mare) (fig. 11).

Este adevărat că o temperatură de turnare ridicată mărește afinitatea oțelului față de $O_2$, dar totodată lărgește domeniul curgerii turbulente. Conținutul de C din oțel are o influență similară; un conținut mai mare de C reduce $O_{cr}$ (fig. 2) însă lărgește domeniul curgerii turbulente (viscozitatea mai mică).

În mod asemănător se poate face și o comparație între influența oțelului acid și cea a oțelului bazic. Oțelul acid are un domeniu de curgere turbionară mai mare.

*Faza V.* Acțiunea comună fizică, chimică și mecanică a oțelului în raport cu mediul înconjurător continuă și după ce s-a umplut forma (v. faza V în fig. 5). Aceste acțiuni sînt cu atît mai puternice, cu cît gradienții energetici ai fazei IV sînt mai mari și cu cît timpul de reacție este mai mare, adică cu cît oțelul lichid rămîne mai mult în contact cu forma.

În faza V continuă oxidarea ulterioară la suprafața coloanei de oțel lichid (care însă nu curge) în acele locuri unde (după faza IV) a rămas un gradient de concentrație O corespunzător la limita între suprafața formei și suprafața piesei turnate, iar oțelul a rămas timp suficient în stare lichidă (în faza V).

Aceste condiții sînt realizate cînd temperatura oțelului la sfîrșitul fazei IV este mai ridicată, umiditatea formei mai mare, iar jetul de oțel curge cu o viteză mai mare prin porțiunea dată a fazei IV. Cu cît conținutul de C este mai ridicat, cu atît mai mult rămîne oțelul în stare lichidă și deci într-o stare capabilă de oxidare.

În formele uscate, factorii temperatură și viteza jetului de oțel nu joacă nici un rol din punct de vedere chimic, în timp ce la turnarea în forme crude acești factori joacă un rol însemnat.

La sfîrșitul fazei IV, frontul jetului se oxidează cel mai mult. După umplerea turbulentă a golului formei este posibil ca straturile de oțel de la suprafață să mai primească o cantitate oarecare de $O_2$ în timpul fazei V, nu însă și după curgerea laminară, chiar dacă valoarea $\tau_{II}$ este mare.

În timpul fazei V este posibil ca straturile superficiale de oțel lichid, după încetarea curgerii, să fie oxidate din cauza formei și să pasivizeze astfel straturile interioare față de oxidarea ulterioară (viteza de difuzie $O_s$ nu este suficientă pentru compensarea gradienților de concentrație înainte de solidificarea crustei superficiale). Cînd concentrația lui $O_s$ la

sfîrșitul fazei IV se apropie în locul dat de valoarea lui $O_{cr}$ este foarte posibil ca concentrația superficială a lui $O_s$ să depășească valoarea lui $O_{cr}$, mai ales în cazul curgerii turbulente. În acest caz se formează suflurile marginale.

La o anumită distanță în spatele frontului jetului de oțel nu se mai pot forma sufluri marginale și datorită conținutului insuficient de $O_s$ din

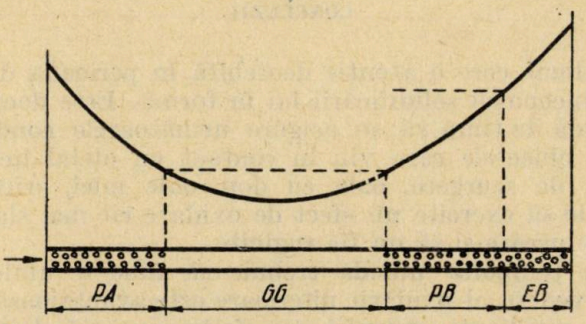



Fig. 12. — Combinații posibile de defecte la o piesă turnată din oțel.

faza IV. Gradul de oxidare superficială ulterioară din faza IV nu mai este suficient pentru a depăși valoarea lui $O_{cr}$ la suprafața jetului de oțel turnat.

Dacă traiectoria oțelului în formă este foarte lungă, este posibil ca în piesa turnată să apară o serie de defecte mai mari. Mai aproape de alimentator forma se supraîncălzește mai mult, însă gradul de oxidare ulterioară de regulă nu este suficient pentru formarea suflurilor marginale. În aceste locuri există condiții favorabile ($\tau_{II}$ mai mare) pentru acțiuni fizice și mecanice, adică pentru formarea de sufluri tip sită și pentru formarea de aderențe. Deoarece în acest loc oțelul de obicei nu conține FeO, nu se poate produce aderență chimică. În figura 12 se arată un exemplu în care apar aceste defecte (între alimentator și frontul jetului): sufluri, respectiv aderențe mecanice (*PA*), partea sănătoasă (*GG*); sufluri marginale (*PB*) și sufluri endogene interioare (*EB*). (Pot exista și defecte de neumplere). Astfel de combinații ale defectelor corespund cu cele întîlnite în practică [20]. Măsurile de protecție eficace împotriva unor astfel de combinații de defecte trebuie căutate în tehnica formării și turnării.

Diferențele între efectul de oxidare ulterioară în fazele IV și V sînt reprezentate în părțile inferioare ale figurilor 8 *b* și *c*, 9 *c* și *d* și 10 *b* și *c*. Este limpede că suflurile marginale nu se formează simultan în diferitele porțiuni ale suprafeței.

Efectul de oxidare ulterioară din faza V se elimină dacă nu există practic gradienți de concentrație O între formă și oțel. Acest lucru se pune în discuție la turnarea uscată și la formele și miezurile cu lianți organici. În cazul unor astfel de condiții nu se formează sufluri marginale în timpul fazei V.

În cazul pieselor turnate de configurație complicată și la turnarea în forme crude, pot să apară defecte în proporție foarte mare datorită gradienților energetici, dar repartizarea reciprocă a defectelor nu este atît de regulată. Aceasta este în funcție de construcția rețelei de turnare, de tehnica formării și a turnării.

## CONCLUZII

Oțelul calmat cere o atenție deosebită în perioada de la evacuarea din cuptor și începutul solidificării lui în formă. Este deci necesar ca în această perioadă de timp să se asigure următoarele condiții de lucru:

1. Toate obiectele care vin în contact cu oțelul lichid înainte de formă (jgheab de scurgere, oale cu dop, oale mici, orice obiecte scufundate) trebuie să exercite un efect de oxidare cît mai slab. Ele trebuie să fie deci bine uscate și să nu fie ruginite.

2. Forma temporar umedă trebuie să aibe o umiditate optimă. Din punct de vedere al oxidării ulterioare este avantajoasă forma umedă cu amestecuri cu lianți organici sau forma uscată. Pericolul formării suflurilor nu reprezintă însă un motiv pentru a se renunța la turnarea în forme umede, folosindu-se forme din amestecuri cu bentonită.

3. Efectul de oxidare a formei crude asupra oțelului poate fi diminuat în mod corespunzător prin folosirea pudrelor cu ciment Portland.

4. Tehnica de turnare trebuie să se caracterizeze printr-o suprafață de contact cît mai mică între oțel și mediul înconjurător, prin traseuri cît mai scurte și o viteză de turnare cît mai mare a oțelului.

5. Trebuie avut în vedere efectul de oxidare a atmosferei cu un conținut diferit de umiditate, influența formei cu bentonită cu un conținut optim de $H_2O$ și influența construcției rețelei de turnare. De asemenea este necesar să se adapteze cu grijă valoarea inițială a lui $GD$ la aceste condiții. Acest lucru este valabil și pentru umiditatea variabilă a aerului.

*Primită la redacție la data de 2 aprilie 1963*

## ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СРЕДЫ НА ЖИДКУЮ СТАЛЬ ПОСЛЕ ВЫПУСКА ИЗ ПЕЧИ

### РЕЗЮМЕ

В работе излагается изменение степени раскисления успокоенной стали для отливок, начиная с выпуска ее из печи и кончая ее затвердением в формах.

Важность распознавания и регулирования этой степени раскисления заключается в том, что от ее значения зависит возможность образования газовой пористости в отливках.

Рассматриваются факторы, влияющие на содержание кислорода в стали после выпуска ее из печи, и даются практические рекомендации по его регулировке.

### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема последующего окисления раскисленной кремнием стали
Рис. 2. — Равновесие между содержанием углерода и активного кислорода в стали.
Рис. 3. — Схема последующего окисления стали, восстановленной кремнием и алюминием.
Рис. 4. — Схема последующего окисления стали, восстановленной кремнием и алюминием, добавленными в два приема.
Рис. 5. — Схема протекания последующего окисления в указанных 5 фазах.
Рис. 6. — Схематическое распределение некоторых физических и химических значений в отливке к концу литья.
Рис. 7. — Схема изменения числа Рейнольдса по длине отливки.
Рис. 8. — Последующее окисление стали в форме в случае вихревого течения.
Рис. 9. — Последующее окисление стали в форме в случае вихревого и ламинарного течений.
Рис. 10. — Последующее окисление стали за счет воздуха, находящегося в полости формы.
Рис. 11. — Результаты последующего окисления в полости формы.
Рис. 12. — Возможные сочетания дефектов в отливке.

## EFFET CHIMIQUE DU MILIEU SUR L'ACIER LIQUIDE APRÈS SON ÉVACUATION DU FOUR

### RÉSUMÉ

L'auteur montre la variation du degré de désoxydation de l'acier calmé destiné à la coulée des pièces, à partir de son évacuation du four, jusqu'à la solidification de l'acier dans les moules.

L'importance de sa connaissance et du réglage de ce degré de désoxydation consiste en ce que c'est de sa valeur que dépend la possibilité de la formation des soufflures dans les pièces coulées.

On analyse les facteurs influençant la teneur en oxygène de l'acier après son évacuation du four et on fait des recommandations pratiques pour son réglage.

### EXPLICATIONS DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'oxydation ultérieure de l'acier désoxydé au Si.
Fig. 2. — Equilibre entre la teneur en carbone et en oxygène actif dans l'acier.
Fig. 3. — Schéma de l'oxydation ultérieure de l'acier désoxydé au Si et à l'Al.
Fig. 4. — Schéma de l'oxydation ultérieure de l'acier désoxydé au Si et à l'Al, ajouté en deux étapes.
Fig. 5. — Schéma du développement de l'oxydation ultérieure dans les 5 phases.

Fig. 6. — Répartition schématique de quelques valeurs physiques et chimiques dans la pièce coulée à la fin de l'opération.

Fig. 7. — Schéma de la variation du nombre de Reynolds le long de la pièce coulée.

Fig. 8. — Oxydation ultérieure de l'acier dans le moule dans le cas de l'écoulement tourbillonnaire.

Fig. 9. — Oxydation ultérieure de l'acier dans le moule dans les cas d'écoulement tourbillonnaire et laminaire.

Fig. 10. — Oxydation ultérieure de l'acier due à l'air retenu dans la cavité du moule.

Fig. 11. — Résultats de l'oxydation ultérieure dans la cavité du moule.

Fig. 12. — Combinaisons possibles de défauts dans une pièce coulée en acier.

## BIBLIOGRAFIE


1. J. MACKIEVIČ, J. PŘJIBYL, J. KRAUS, Hutnické listy, **II**, 135 (1947).
2. J. KRAUS, J. MACKIEVIČ, Hutnické listy, **III**, 43—45 (1948).
3. J. CHENIČEK, Slévárenstvi, **VI**, 117—118 (1958).
4. V. OLIVERIUS, Slévárenstvi, **VI**, 118 (1958).
5. J. PŘJIBYL, Sbornik VŠB, **IV**, **32**, *4* (1958), 327—338.
6. G. BATTY, Trans. AFA, **38**, 309—333 (1930).
7. C. A. ZAPFFE, C. E. SIMS, Trans. AFA, **51**, 417—562 (1943).
8. P. E. SAVAGE, H. TAYLOR, Trans. AFS, **58**, 393—399 (1950).
9. И. А. НЕХЕНДЗИ, *Стальное литье*. Металлургиздат, Москва, 1948.
10. E. KNIPP, *Fehlecheinungen an Gusstücken*. Giess. Verlag, GmbH, Düsseldorf, 1954.
11. R. RADTKE, *Freiberger Forschungshefte*. B 24—I, Akad. — Verlag, Berlin, 1957, p. 38—50.
12. O. HEIDE, *26. Internat. Giessereikongress*. Madrid, 1959.
13. J. PŘJIBYL, O. STAROSTA, *26. Internat. Giessereikongress*. Madrid, 1959.
14. J. PŘJIBYL, *Neue Erkenntnisse zum Randblasenproblem*. Freiberger Forschungshefte (sub tipar).
15. И. П. БАБИЧ, В. П. САБУРОВ, В. В. ПОСТИКА, *Литейное производство*, *5*, 30—32 (1962).
16. R. WLODAWER, Giesserei, *1*, 1—7 (1960).
17. A. N. MOROZOV, A. I. STROGANOV, *Desoxydace martinské oceli*. SNTL, Praha, 1957.
18. A. N. MOROZOV, *Vodik a dusik v oceli*. SNTL, Praha, 1953.
19. T. P. YAO, *Giesserei — Technisch-wiss.* Beihefte, Heft 16, september, 1956, p. 837—851.
20. O. BRANDAU, Mündliche Mitteilung, october 1962.

# CERCETARI PRIVIND INFLUENȚA REGIMURILOR DE REDUCERE PRIN LAMINARE LA RECE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE, MAGNETICE ȘI A GRADULUI DE TEXTURARE A TABLELOR DE TRANSFORMATOR*)

DE

I. M. PAVLOV și I. DRĂGAN

## 1. INTRODUCERE

În prezent la diferite uzine producătoare de table de transformator, se aplică următoarea schemă de fabricație:

— laminarea la cald în rulouri pînă la grosimi de 2,2—3,0 mm;
— recoacerea oxidantă a rulourilor la temperaturi de 760—780°C;
— decapare continuă;
— prima laminare la rece pînă la grosimi de 0,85—1,0 mm;
— recoacere în gaz protector la temperaturi de 760—780°C;
— a doua laminare la rece pînă la grosimea de 0,35 mm;
— recoacerea în vid la temperaturi înalte (1 100°C).

Proprietățile electrice și magnetice superioare ale tablelor de transformator depind de textura obținută în materialul finit. Textura (100) [110] (textura Goss), pentru care se obțin proprietăți electrice și magnetice optime, se caracterizează prin suprapunerea axei de magnetizare cu muchia cubului (100), iar diagonala planului [110] se găsește în planul tablei. Cu cît această textură e mai accentuată cu atît mai precis sînt orientate muchiile cuburilor în lungul direcției laminării [1] — [6].

S-a stabilit [7] că mărimea reducerii totale în primul și al doilea stadiu al laminării (la rece) influențează în foarte mare măsură procesul de formare al texturii (în special la recoacerea în vid).

*) Articolul reprezintă materialul lucrării de dizertație efectuată de I. Drăgan în cadrul catedrei de laminare la Institutul oțelului din Moscova, sub conducerea prof. dr. I. M. Pavlov, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S.

Unele cercetări recente [8] au arătat că aplicîndu-se un grad de reducere în primul stadiu al laminării la rece mai mic decît în cel de al doilea, proprietățile electrice și magnetice precum și gradul de texturare obținute sînt inferioare celor ale tablelor de transformator laminate în primul stadiu al laminării la rece cu un grad de reducere mai mare decît în stadiul al doilea.

Scopul efectuării prezentei lucrări a fost de a scoate în evidență influența regimului de reducere în condițiile laminării la rece asupra proprietăților finale ale tablei de transformator (fără a se varia regimul de tratament termic).

## 2. REGIMURILE DE LAMINARE EXPERIMENTATE

Ca material inițial s-a folosit oțel de transformator elaborat în cuptorul electric și apoi menținut sub vid circa 10 min, fiind laminat în continuare la cald pînă la grosimea de 2,5 mm.

Compoziția chimică a oțelului de transformator după elaborare a fost următoarea: C = 0,04%, Si = 3,2%, S = 0,007%, P = 0,011%, Al = 0,025%.

Laminarea la rece s-a efectuat în laboratorul catedrei de laminare a Institutului de oțeluri și aliaje din Moscova, la un laminor experimental cuarto cu diametrul cilindrilor de lucru 190 mm; dimensiunile eșantioanelor folosite au fost 250 × 100 × 2,5 mm, iar cilindrii de lucru erau confecționați din oțel cementat și călit.

După laminarea la cald (care s-a executat la un laminor Steckel la Combinatul metalurgic din Lipețk) oțelul de transformator a fost supus unei recoaceri după care a urmat decaparea la o temperatură de 90°C într-o soluție de 16,5 ...19% $H_2SO_4$ și 13...15% $FeSO_4$.

Pentru a scoate în evidență rolul regimului de reduceri, acesta a fost schimbat atît în primul (de la 2,5 mm pînă la circa 0,85 mm) cît și în cel de al doilea stadiu al laminării la rece (de la 0,85 mm la 0,35 mm).

În total au fost experimentate patru scheme de regimuri de reducere cu recoaceri intermediare în gaz protector și două regimuri de reducere fără recoaceri intermediare (deci laminarea directă de la 2,5 mm la 0,35 mm), la care s-a aplicat o recoacere finală la temperaturi ridicate și în vid.

În primul stadiu al laminării la rece au fost folosite diferite regimuri de reducere (constante, crescătoare și descrescătoare) iar în al doilea stadiu al laminării la rece (după recoacerea intermediară) regimuri de reducere constante și descrescătoare.

Întregul ciclu de laminare la rece s-a efectuat cu lubrefiant (emulsie în soluție de 25%).

Pentru fiecare regim de laminare s-au folosit circa 20 eșantioane de dimensiunile amintite și s-a luat ca valoare a reducerii media obținută pe fiecare trecere și stadiu de laminare a acestor 20 de eșantioane.

În cadrul regimului nr. 1 (tabela 1) laminarea eșantioanelor de la grosimea de 2,54 mm pînă la grosimea de 0,35 mm s-a efectuat în 7 treceri cu recoacere intermediară la o grosime de 1,10 mm.

*Tabela 1*

**Regimul de laminare nr. 1**

| Nr. de treceri | Grosimea eșantioanelor (mm) | | Reducerea pe trecere | | Reducerea totală pe stadiu de laminare % | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | | |
| | *a*) primul stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 2,54 | 1,66 | 0,88 | 34,6 | | |
| 2 | 1,66 | 1,10 | 0,56 | 33,8 | 56,6 | |
| | *b*) al doilea stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 1,10 | 0,69 | 0,41 | 37,2 | | |
| 2 | 0,69 | 0,52 | 0,17 | 24,7 | | |
| 3 | 0,52 | 0,42 | 0,10 | 19,2 | | |
| 4 | 0,42 | 0,38 | 0,04 | 9,5 | | |
| 5 | 0,38 | 0,35 | 0,03 | 7,9 | 68,0 | 86,6 |

În primul stadiu al laminării (fig. 1) s-au efectuat două treceri cu regim de reducere constant ( $\Delta h \approx 34\%$). În stadiul al doilea al laminării s-au efectuat 5 treceri cu regim de reducere descrescător.

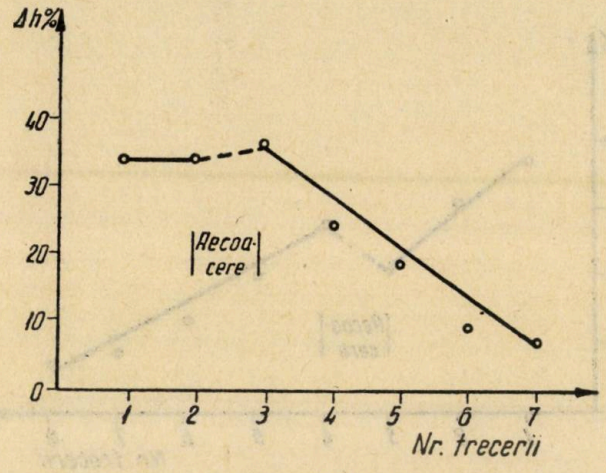



Fig. 1. — Regimul de laminare nr. 1.

La regimul de laminare nr. 2, (tabela 2, fig. 2) laminarea eșantioanelor de la grosimea de 2,54 mm, la 0,35 mm a avut loc în 8 treceri, cu recoacere intermediară la grosimea de 0,86 mm.

Ambele stadii ale laminării au fost efectuate în regimuri de reducere descrescătoare.

După cum se vede din figura 3, şi în cazul regimului de laminare nr. 3 (tabela 3), reducerile au fost descrescătoare atît în primul, cît şi în al doilea stadiu.

Diferenţa între regimurile nr. 2 şi 3 constă numai în valorile reducerii relative, care în primul stadiu de laminare e mai mare în cazul regimului nr. 3, iar în stadiul al doilea e mai mare la regimul nr. 2.

*Tabela 2*

**Regimul de laminare nr. 2**

| Nr. de treceri | Grosimea eşantioanelor (mm) | | Reducerea pe trecere | | Reducerea totală pe stadiu de laminare % | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | | |
| | *a*) primul stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 2,54 | 1,58 | 0,96 | 37,8 | | |
| 2 | 1,58 | 1,09 | 0,49 | 31,1 | | |
| 3 | 1,09 | 0,86 | 0,23 | 21,0 | 66,0 | |
| | *b*) al doilea stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 0,86 | 0,62 | 0,24 | 27,9 | | |
| 2 | 0,62 | 0,49 | 0,13 | 21,0 | | |
| 3 | 0,49 | 0,42 | 0,07 | 14,3 | | |
| 4 | 0,42 | 0,38 | 0,04 | 9,5 | | |
| 5 | 0,38 | 0,35 | 0,03 | 7,9 | 59,4 | 86,6 |

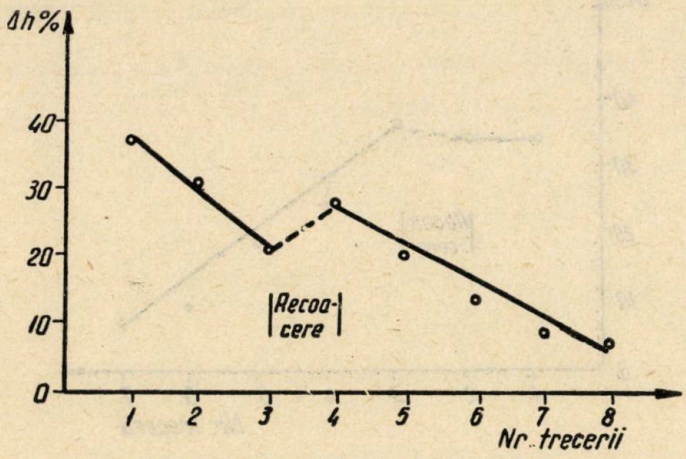



Fig. 2. — Regimul de laminare nr. 2.

După cum se vede din figura 4, regimul nr. 4 (tabela 4) este o variantă a regimului nr. 1 (în primul stadiu reduceri constante, iar în al doilea stadiu, descrescătoare). Această variantă a regimului nr. 1 s-a studiat cu scopul de a vedea şi influenţa gradului total de reducere în

fiecare stadiu de laminare asupra proprietăților electrice și magnetice ale oțelului de transformator obținut în final.

După cum rezultă din figura 5, în cazul regimului nr. 5 (tabela 5) laminarea eșantioanelor de la grosimea de 2,55 mm la 0,35 mm s-a efectuat în 6 treceri fără recoacere intermediară. Acest regim a fost studiat în scopul aprecierii influenței recoacerii intermediare asupra proprietăților

*Tabela 3*

**Regimul de laminare nr. 3**

| Nr. de treceri | Grosimea eșantioanelor (mm) | | Reducere pe trecere | | Reducerea totală pe stadiu de laminare % | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | | |
| | *a*) primul stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 2,54 | 1,46 | 1,08 | 42,5 | | |
| 2 | 1,46 | 1,01 | 0,45 | 30,8 | | |
| 3 | 1,01 | 0,83 | 0,18 | 17,8 | 67,3 | |
| | *b*) al doilea stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 0,83 | 0,61 | 0,22 | 26,4 | | |
| 2 | 0,61 | 0,46 | 0,15 | 24,6 | | |
| 3 | 0,46 | 0,39 | 0,07 | 15,2 | | |
| 4 | 0,39 | 0,35 | 0,04 | 10,2 | 58,0 | 86,6 |

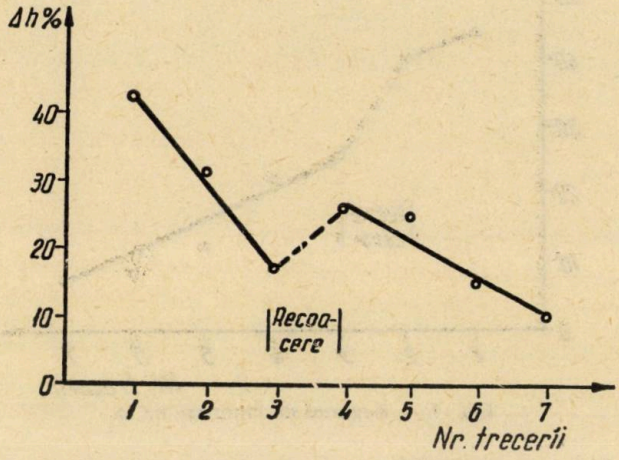



Fig. 3.— Regimul de laminare nr. 3.

electrice și magnetice ale tablei de transformator. Reducerea aplicată la acest regim la început crește apoi treptat descrește.

În cazul regimului nr. 6 (tabela 6, fig. 6) laminarea eșantioanelor de la grosimea de 2,25 mm la 0,35 mm s-a efectuat în 7 treceri, de asemenea fără recoacere intermediară.

Tuturor eşantioanelor obţinute prin diferitele regimuri de laminare, în final li s-a aplicat o recoacere în vid la temperaturi ridicate.

Regimul nr. 7 este identic cu regimul nr. 5, cu deosebirea că după

*Tabela 4*

**Regimul de laminare nr. 4**

| Nr. de treceri | Grosimea eşantioanelor (mm) | | Reducerea pe trecere | | Reducerea totală pe stadiu de laminare % | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | | |
| | *a*) primul stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 2,55 | 1,41 | 1,14 | 44,6 | | |
| 2 | 1,41 | 0,84 | 0,57 | 40,5 | | |
| | b) al doilea stadiu al laminării la rece | | | | | |
| 1 | 0,84 | 0,62 | 0,22 | 26,2 | | |
| 2 | 0,62 | 0,48 | 0,14 | 22,6 | | |
| 3 | 0,48 | 0,42 | 0,06 | 12,5 | | |
| 4 | 0,42 | 0,38 | 0,04 | 9,5 | | |
| 5 | 0,38 | 0,35 | 0,03 | 7,9 | 58,0 | 86,7 |

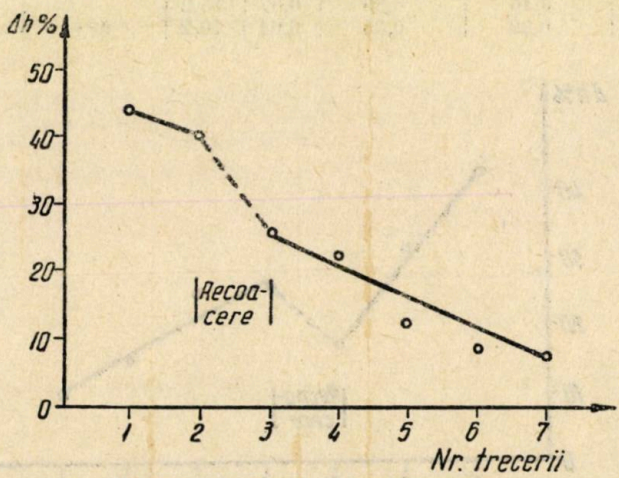



Fig. 4. — Regimul de laminare nr. 4.

recoacere în vid s-a mai aplicat o recoacere suplimentară la 780°C în gaz protector (95% $N_2$ şi 5% $H_2$) pentru a verifica concluziile unor autori [8] referitoare la influenţa acestei recoaceri asupra proprietăţilor electrice şi magnetice.

Regimul nr. 8, este identic cu regimul de laminare nr. 6; în acelaşi scop, după recoacerea în vid s-a aplicat o recoacere la 780°C în gaz protector.

Laminarea la rece a oțelului de transformator de la grosimea de 2,5 mm la 0,85 mm sau la 0,35 mm, fără aplicarea recoacerii oxidante după laminarea la cald, îngreuiază foarte mult procesul de deformare în

*Tabela 5*

**Regimul de laminare nr. 5**

| Nr. de treceri | Grosimea eșantioanelor mm | | Reducerea pe trecere | | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | |
| 1 | 2,55 | 1,62 | 0,93 | 36,5 | |
| 2 | 1,62 | 0,96 | 0,66 | 40,6 | |
| 3 | 0,96 | 0,62 | 0,34 | 35,5 | |
| 4 | 0,62 | 0,46 | 0,16 | 25,8 | |
| 5 | 0,46 | 0,39 | 0,07 | 15,2 | |
| 6 | 0,39 | 0,35 | 0,04 | 10,3 | 86,7 |

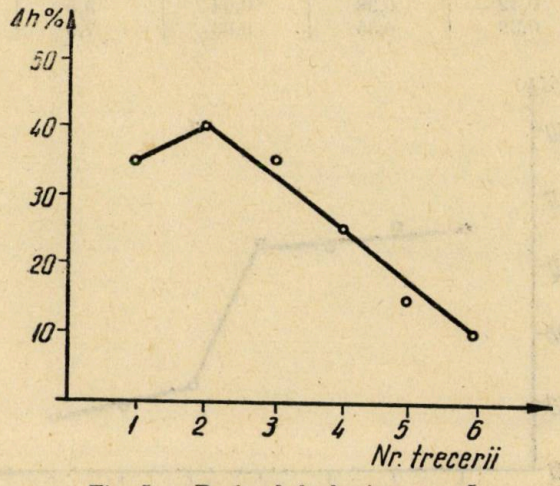



Fig. 5. — Regimul de laminare nr. 5.

timpul laminării la rece și în plus conduce la obținerea unor valori nesatisfăcătoare ale inducției magnetice.

De asemenea, prin această recoacere oxidantă are loc și o decarburare a oțelului de transformator (în cazul nostru conținutul de carbon după recoacerea oxidantă a fost de 0,014%).

Recoacerea oxidantă s-a efectuat în condiții de uzină în cuptoare electrice cu o putere de 600 kW.

Timpul total de recoacere a fost de 55 h din care:

— încălzire pînă la 300°C . . . . . 6,0 h

— încălzire pînă la temperatura de recoacere 760°C cu o viteză de 25°/h . . . . . 19,0 h

— menținerea la temperatura de recoacere . . . . . 30,0 h

Pentru înlăturarea ecruisajului obţinut în urma laminării la rece şi pentru a se uşura formarea texturii de bază a matriţei şi a texturii Goss în proporţie de 2—5%, în perioada recristalizării primare, s-au aplicat recoaceri la temperatura de 525—550°C.

*Tabela 6*

**Regimul de laminare nr. 6**

| Nr. de treceri | Grosimea eşantioanelor (mm) | | Reducerea pe trecere | | Gradul total de reducere % |
|---|---|---|---|---|---|
| | înainte de trecere | după trecere | mm | % | |
| 1 | 2,55 | 1,65 | 0,90 | 35,3 | |
| 2 | 1,65 | 1,07 | 0,58 | 35,2 | |
| 3 | 1,07 | 0,72 | 0,35 | 32,8 | |
| 4 | 0,72 | 0,48 | 0,24 | 33,4 | |
| 5 | 0,48 | 0,42 | 0,06 | 12,5 | |
| 6 | 0,42 | 0,38 | 0,04 | 9,5 | |
| 7 | 0,38 | 0,35 | 0,03 | 7,9 | 86,7 |

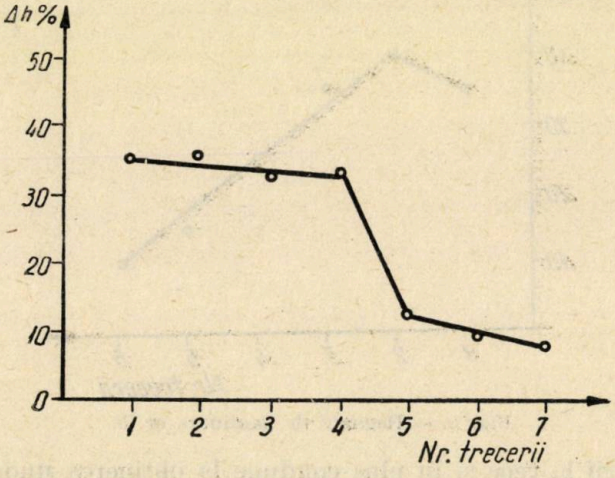



Fig. 6. — Regimul de laminare nr. 6.

Recoacerea a avut loc în gaz protector de compoziţie 95%$N_2$ şi 5%$H_2$, în cuptoare cu o putere de 600 kV. Timpul de încălzire şi menţinere la temperatura de recoacere prescrisă a fost de 45h, urmat de răcirea sub mufă pînă la temperatura de 180°C aproximativ 70 h.

La recoacerea în vid la temperaturi ridicate în oţelul de transformator are loc recristalizarea, formarea texturii, desăvîrşirea reţelelor cristalografice, micşorarea conţinutului de C şi a altor elemente de adaos vătămătoare pentru proprietăţile electrice şi magnetice, precum şi coagularea incluziunilor.

Recoacerea în vid a fost aplicată la toate regimurile de laminare atît pe considerentul înlăturării cementitei secundare și terțiare care măresc considerabil pierderile (exprimate în W/kg) cît și pentru obținerea unei structuri uniforme din punct de vedere al mărimii grăunților, care asigură o inducție magnetică satisfăcătoare (în special $B_{10}$ și $B_{25}$).

Recoacerea în vid a avut loc în cuptoare electrice cu capac cu o putere de 335 kW, cu următorul regim:

— Timpul de încălzire pînă la temperatura de recoacere 1 100°C cu o viteză de 25°/h . . . . . 25 h
— Timpul de menținere la 1 100°C . . . . . 25 h

După recoacere a avut loc răcirea materialului în cuptor pînă la 580°C în 100 h, după care vidul s-a înlăturat, răcirea avînd loc în continuare în gaz protector de compoziția amintită pînă la temperatura de 180°C în decurs de 30 h.

### 3. MĂSURAREA REZISTENȚEI ELECTRICE A PROBELOR LAMINATE

Rezistența electrică s-a măsurat la o punte Thomson cu o precizie de 0,1% la 0,0001—0,001 Ω.

În baza legilor lui Kirchoff se știe că

$$R_x = R_N \cdot \frac{r_1}{R_1},$$

unde

$R_N$ — rezistența etalon (0,01 Ω)
$R_1$ — rezistența punții (1 000 Ω)
$r_1$ — rezistența citită la aparat.

Rezistența specifică (ρ) s-a determinat după formula:

$$\rho = R_x \cdot \frac{S}{l},$$

unde

$S$ — secțiunea transversală a eșantionului măsurat (mm²);
$l$ — lungimea măsurată a eșantionului (m).

Pentru determinarea valorilor lui ρ s-au folosit eșantioane avînd 152 × × 30 × 0,35 mm.

Pentru micșorarea erorilor, la fiecare eșantion s-au efectuat două măsurători prin tensiune contrară și s-a luat media aritmetică a valorilor rezultate.

La fiecare regim de reduceri s-au măsurat cinci eșantioane.

Valoarea rezistenței electrice specifice obținute la diferitele regimuri de laminare la rece experimentate sînt redate în tabela 7.

Se vede că valoarea rezistenței electrice specifice depinde în mică măsură de regimul de reducere și de gradul total de reducere în cele două

stadii de laminare. Valorile mai mici s-au obținut pentru eșantioanele laminate cu un grad de reducere total în primul stadiu de laminare de $56,6_0/^0$ precum și eșantioanele laminate fără recoacere intermediară.

*Tabela 7*

**Variația lui ρ cu regimul de laminare**

| Regim de laminare nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ρ, Ω mm²/m | 0,45 | 0,49 | 0,50 | 0,48 | 0,47 | 0,45 | 0,47 | 0,47 |

## 4. STUDIEREA TEXTURII

Pentru studierea texturii s-au folosit două metode:

a. *Metoda metalografică (figurile de coroziune)*. Examinarea texturii s-a efectuat pe eșantioane transversale, pe plane perpendiculare pe direcția laminării. Șlefuirea s-a făcut mecanic, iar atacul cu o soluție de 20% $HNO_3$ și 80% alcool.

În funcție de poziția cubului elementar raportată la direcția de laminare, figurile de coroziune obținute în urma atacului metalografic prezintă diferite contururi geometrice.

Prin suprapunerea planurilor de laminare ale eșantioanelor studiate cu planurile cristalografice care posedă indici mici, orientarea cristalografică se determină foarte simplu:

— planul [100] dă figura de coroziune de formă pătrată,
— planul [110] dă figura de coroziune de formă dreptunghiulară
— planul [111] dă figura de coroziune de formă triunghiulară.

Din cercetările efectuate a reieșit clar că textura eșantioanelor studiate este de tip Goss adică (110) [001]; 5% din textură este cubică (fig. 7—11).

În cazul texturii Goss direcția preferată de magnetizare [001] se suprapune cu direcția de laminare, iar în direcția perpendiculară laminării se găsește direcția puțin favorabilă magnetizării [110]. Direcția cea mai nefavorabilă magnetizării [111] se găsește în planul tablei sub un unghi de 55° față de direcția laminării, ceea ce provoacă anizotropia accentuată a tablei de transformator.

Textura cubică din acest punct de vedere e mai avantajoasă. Axa magnetizării preferate [001] se găsește în direcția de laminare, iar direcția magnetizării nefavorabile [111] lipsește din planul tablei. Prin aceasta, tablele de transformator cu textură cubică sînt aproximativ perfect izotrope.

Dezavantajul mare al acestei texturi este faptul că strictiunea magnetică la tablele de transformator cu textură cubică este mai mare decît la tablele cu textură Goss.

Tablele de transformator cu textură Goss (110) [001] sînt superioare tablelor de transformator cu textură cubică dacă direcția curentului se suprapune cu direcția de laminare.

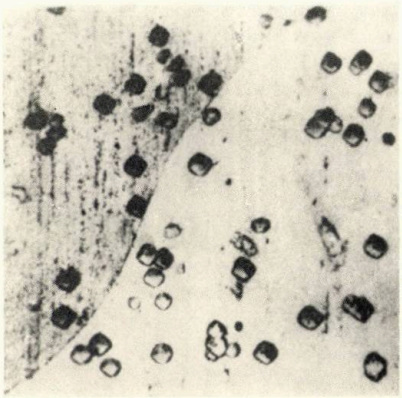


Fig. 7

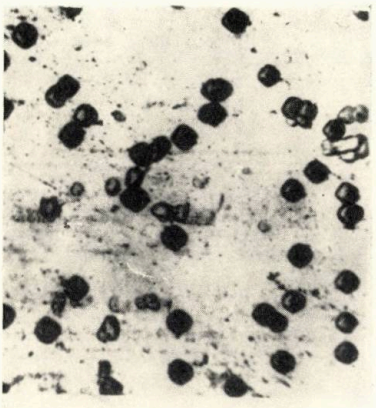


Fig. 8

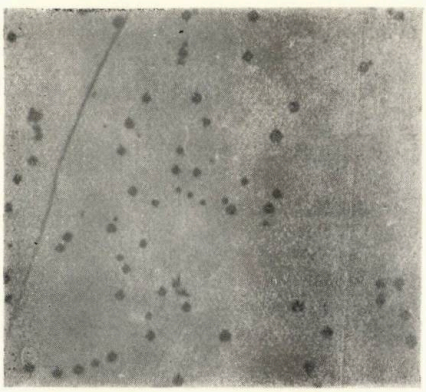


Fig. 9

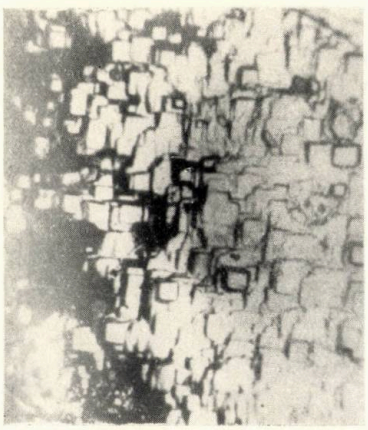


Fig. 10

Fig. 11

Fig. 7. — Textură obținută în cazul regimului de laminare nr. 2 ($\times$ 400).
Fig. 8. — Textură obținută în cazul regimului de laminare nr. 3 ($\times$ 400).
Fig. 9. — Textură obținută în cazul regimului de laminare nr. 2 ($\times$ 250).
Fig. 10. — Textură obținută în cazul regimului de laminare nr. 2 ($\times$ 400).
Fig. 11. — Textură obținută în cazul regimului de laminare nr. 3 ($\times$ 400).

b. *Metoda cercetării texturii după anizotropia modulului de elasticitate.* Gradul de texturare poate fi determinat și indirect. Astfel, prin metoda lui Rîmașevski se poate determina anizotropia unei proprietăți date (în cazul tablei de transformator), prin compararea valorilor modulului de elasticitate al materialului examinat cu cel al monocristalului Fe-Si (care reprezintă un grad de texturare de 100%).

Din tabla laminată se taie eșantioane după 3 unghiuri față de direcția laminării (0°, 55° și 90°) și se determină apoi modulurile de elasticitate.

Gradul de texturare W% se determină după formulele:

$$W = \frac{A - B}{A_0} \cdot 100\%,$$

unde:

$$A = \frac{E_{(111)} - E_{(100)}}{E_{med}} \text{ raportat la probă,}$$

$$A_0 = \frac{E_{(111)} - E_{(100)}}{E_{med}} \text{ raportat la monocristalul de Fe-Si,}$$

$$B = \left| \frac{E_{(110)}}{E_{med}} \text{ probă} - \frac{E_{(110)}}{E_{med}} \text{ monocristal} \right|,$$

$E_{111}$ — modulul de elasticitate după planul [111]

$E_{100}$ — modulul de elasticitate după planul [100]

$$E_{med} = \frac{3E_{(100)} + 6E_{(110)} + 4E_{(111)}}{13}.$$

Modulul de elasticitate se determină în funcție de frecvența rezonanței obținute la modulometru:

$$E = 3{,}91 \frac{l^4 . d . \nu^2}{h^2} \cdot 10^{-7} \text{ kg/cm}^2,$$

unde

$l$ = lungimea măsurată a probei (cm),
$d$ = densitatea oțelului de transformator măsurat (gr/cm²);
$h$ = grosimea probei (cm),
$\nu$ = frecvența rezonanței (herz).

Probele măsurate au avut dimensiunile 80 × 10 × 0,35 mm; o atenție deosebită s-a acordat determinării grosimii eșantioanelor, pentru fiecare probă efectuîndu-se 10 măsurători și luîndu-se media lor.

Pentru fiecare direcție (0, 55° și 90°) s-au măsurat cîte trei probe și s-a determinat apoi media lor.

Din măsurătorile efectuate (tabela 8) rezultă că regimul de reduceri nr. 2 duce la un grad de texturare superior celorlalte regimuri.

Comparînd regimurile de laminare rezultă că un grad de texturare superior se obţine la regimul nr. 2. Interesant e faptul că la regimul nr. 2 şi proprietăţile electrice şi magnetice sînt superioare în comparaţie cu celelalte regimuri.

*Tabela 8*

**Valoarea modulurilor de elasticitate medii pe direcţia de măsurare şi a gradului de texturare**

| Regim de laminare nr. | $E_{med.}$ 0° kg/mm² | $E_{med.}$ 55° kg/mm² | $E_{med.}$ 90° kg/mm² | $E_{general}$ kg/mm² | $W$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 12 480 | 22 590 | 19 688 | 18 900 | 63,0 |
| 2 | 11 200 | 23 830 | 19 445 | 19 000 | 83,6 |
| 3 | 11 617 | 23 250 | 20 025 | 19 050 | 72,0 |
| 4 | 11 729 | 23 550 | 20 166 | 19 200 | 73,0 |
| 5 | 11 920 | 23 330 | 20 610 | 19 420 | 67,4 |
| 6 | 11 775 | 23 990 | 20 391 | 19 450 | 73,0 |
| 7 | 12 575 | 23 640 | 20 408 | 19 600 | 66,2 |
| 8 | 13 216 | 23 590 | 19 481 | 19 300 | 67,2 |

Comparînd regimurile nr. 1 şi nr. 4 rezultă că un grad de texturare superior se obţine la acel regim pentru care gradul total de reducere e mai mare în primul stadiu de laminare; de exemplu în cazul regimului nr. 4, $W = 73\%$ (gradul de reducere în primul stadiu e de 67%), iar în cazul regimului nr. 1, $W = 63\%$ (gradul de reducere în primul stadiu este de 55,6%).

De asemenea, comparînd regimurile de reducere nr. 1, 2, 3, 4 se observă că gradul de texturare se obţine foarte diferit, deşi tratamentul termic aplicat e acelaşi pentru toate regimurile. De aici rezultă că regimul de reducere are o influenţă foarte mare asupra proprietăţilor oţelului de transformator.

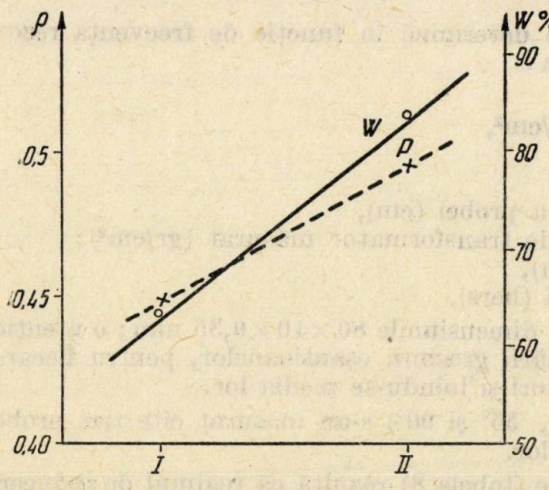



Fig. 12. — Influenţa regimurilor de reducere asupra gradului de texturare şi a rezistivităţii electrice.

Dacă comparăm regimurile de reducere nr. 5, 6, 7 şi 8 se observă de asemenea că deşi regimurile nr. 5 şi nr. 7 (respectiv nr. 6 şi nr. 8) sînt identice, gradul de texturare e diferit. Deci, în afară de regimul de reducere, o influenţă destul de mare asupra proprietăţilor oţelului de transformator o are şi tratamentul termic aplicat.

Experienţele efectuate de noi au arătat că un grad de texturare ridicat se ob-

ține atunci cînd în primul stadiu de laminare la rece se aplică un grad total de reducere $> 60-65\%$, iar în al doilea stadiu de laminare (după recoacerea intermediară) se aplică un grad total de reducere $< 60\%$. După părerea noastră, aceasta se explică prin faptul că aplicînd în primul stadiu de laminare un grad total de reducere foarte ridicat ($> 60-65\%$) în urma recoacerii intermediare în gaz protector se obține o textură de deformare cu tendințe mai apropiate de a trece în textură Goss, deci cu energie liberă de suprafață mai mare; prin recoacerea în vid în perioada recristalizării secundare aceasta e prima care se transformă în textură Goss, împiedicînd astfel formarea altor tipuri de texturi în cantități apreciabile.

Din figura 12, unde prin I s-a figurat regimul de reduceri nr. 1, iar prin II regimul de reduceri nr. 2, rezultă că, aplicînd un grad de reduceri mai mare în primul stadiu al laminării decît în al doilea stadiu, gradul de texturare $W\%$ și rezistența electrică specifică $\rho$ sînt superioare față de regimul de reduceri unde în primul stadiu s-au aplicat reduceri mai mici decît în stadiul al doilea.

## 5. STUDIEREA VARIAȚIEI PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ȘI MAGNETICE

Pierderile ($P_{10}$, $P_{15}$ și $P_{17}$) și inducția magnetică ($B_{10}$, $B_{25}$, $B_{50}$ și $B_{100}$) s-au determinat cu ajutorul unei instalații tip U-55, special construită pentru determinări electrice și magnetice (asemănătoare aparatului Epstein).

După laminare, eșantioanele au fost tăiate la dimensiunile $300 \times \times 30 \times 0{,}35$ mm. Pentru fiecare determinare s-au folosit 16 probe, iar pentru fiecare regim de laminare s-au efectuat 3—4 măsurători.

Analiza variației proprietăților magnetice și electrice cu intensitatea regimurilor de reducere a arătat că regimul optim de reducere al pier-

*Tabela 9*

**Proprietățile magnetice și electrice ale tablelor de transformator de 0,35 mm laminate la rece cu diferite regimuri de reduceri**

| Regim Nr. | Pierderi, W/kg | | | Inducția magnetică, g uss | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_{10}$ | $P_{15}$ | $P_{17}$ | $B_{10}$ | $B_{25}$ | $B_{50}$ | $B_{100}$ |
| 1 | 0,65 | 1,51 | 2,17 | 16 825 | 17 677 | 19 170 | 20 400 |
| 2 | 0,56 | 1,26 | 1,94 | 17 231 | 18 340 | 19 210 | 20 350 |
| 3 | 0,60 | 1,43 | 1,96 | 17 268 | 18 220 | 19 125 | 20 375 |
| 4 | 0,62 | 1,40 | 2,20 | 17 045 | 18 040 | 19 275 | 20 100 |
| 5 | 0,71 | 1,74 | 2,88 | 15 960 | 17 250 | 18 425 | 19 500 |
| 6 | 0,72 | 1,62 | 2,72 | 16 795 | 17 525 | 18 575 | 19 600 |
| 7 | 0,83 | 1,81 | 2,52 | 16 835 | 18 200 | 19 350 | 20 100 |
| 8 | 0,87 | 1,81 | 2,92 | 16 150 | 17 300 | 18 500 | 19 600 |

derilor (W/kg) este regimul unde atît în primul cît și în cel de-al doilea stadiu al laminării la rece reducerea este descrescătoare și gradul total de reducere în primul stadiu este de 66—69%, iar în cel de-al doilea de 54—58%. Toate celelalte regimuri au dus la pierderi mai mari.

După cum se vede din tabela 9, indicii superiori sînt dați de regimurile nr. 2 și nr. 3 (care de altfel sînt foarte apropiate între ele).

În cazul regimurilor de reduceri fără recoacere intermediară (regimurile nr. 5, 6, 7 și 8) pierderile sînt cu mult mai mari decît în cazul regimurilor de reduceri la care s-au aplicat recoaceri întermediare, ceea ce subliniază o influență mare a tratamentului. Tot din tabela 9 reiese că valorile pierderilor $P_{10}$, $P_{15}$ și $P_{17}$ nu cresc proporțional pentru toate regimurile de reduceri. Dacă comparăm între ele regimurile nr. 1 și nr. 4, se observă că pierderile (în W/kg) $P_{10}$ și $P_{15}$ sînt mai mici în cazul regimului de reduceri nr. 4, iar pierderile $P_{17}$ sînt mai mari în cazul regimului nr. 4 decît în cazul regimului de reduceri nr. 1.

Rezultatele obținute (în special datele privind pierderile în cazul regimului de reduceri nr. 2) sînt apropiate de valorile proprietăților oțelului de transformator elaborat în vid, deși în cazul nostru conținutul de carbon e mult mai ridicat. Analizînd regimurile de reduceri nr. 1, 2, 3, 4 la care s-au aplicat și recoaceri intermediare (la toate regimurile recoacerea a fost executată în condiții identice) se poate spune că regimurile de laminare influențează foarte mult proprietățile electrice ale tablei de transformator și anume: $P_{10} = 0{,}56 - 0{,}65$ W/kg; $P_{15} = 1{,}26 - 1{,}51$ W/kg și $P_{17} = 1{,}97 - 2{,}2$ W/kg.

Examinarea valorilor inducției magnetice obținute pentru diferitele regimuri de reduceri arată că rezultatele cele mai bune se obțin în cazul reducerilor descrescătoare atît în primul stadiu al laminării, cît în cel de-al doilea stadiu (regimurile nr. 2 și 3).

Valoarea inducției magnetice obținute în cazul tuturor regimurilor de reducere corespunde cerințelor prevăzute în standardele care se referă la tablele de transformator laminate la rece.

Aceste rezultate se explică prin faptul că la toate regimurile de reduceri, în urma tratamentului termic aplicat, s-au obținut grăunți suficient de mari (80—100 mm²) care asigură valori superioare ale inducției magnetice.

## CONCLUZII

1. Cercetările efectuate asupra pierderilor în W/kg la diferite regimuri de reduceri arată că regimul de laminare optim este regimul cu reduceri descrescătoare în stadiile de laminare la rece.

2. Gradul de texturare, precum și proprietățile electrice și magnetice sînt optime în cazul laminării la rece în două stadii a oțelului de transformator texturat pentru $\Delta h_{tot} = 66 - 69\%$ în primul stadiu și $\Delta h_{tot} = 54 - 58\%$ în al doilea stadiu.

3. Gradul de texturare precum și proprietățile electrice și magnetice sînt inferioare regimurilor de reduceri cu recoaceri intermediare la 780°C (în cazul laminării la rece fără recoacere intermediară).

4. Rezultatele măsurării proprietăților electrice și magnetice în funcție de regimurile de reduceri în cazul laminării la rece arată că pentru trata-

mente termice constante, schimbînd numai condițiile de deformare plastică ale oțelului prin laminare se pot obține indici optimi ai proprietăților electrice și magnetice.

*Primită la redacție la data de 21 iunie 1963*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ОБЖАТИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И НА СТЕПЕНЬ ТЕКСТУРИРОВАНИЯ ЛИСТОВОЙ ТРАНСФОРМАТОРНОЙ СТАЛИ

### РЕЗЮМЕ

1 — Исследования, проведенные с целью определения важных потерь вт/кг при различных режимах обжатия, показывают, что оптимальным режимом прокатки является режим с убывающими обжатиями в разных стадиях холодной прокатки.

2 — Степень текстурирования (а также и электрические и магнитные свойства) является оптимальной в случае двухстадийной холодной прокатки текстурированной трансформаторной стали при $\Delta h_{\text{общ}}. =$ $= 66—69\%$ на первой стадии и при $\Delta h_{\text{общ}}. = 54—58\%$ — на второй.

3 — Степень текстурирования, а также электрические и магнитные свойства, в случае холодной прокатки без промежуточного отжига, имеют более низкие показатели, чем в случае режимов обжатий с промежуточным отжигом при 780°C.

4 — Результаты измерений электрических и магнитных свойств в зависимости от режимов обжатия — в случае холодной прокатки — показывают, что путем постоянного режима термической обработки, с изменением лишь условий пластической деформации стали прокаткой, можно получить оптимальные показатели электрических и магнитных свойств.

### ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Режим прокатки № 1.
Рис. 2. — Режим прокатки № 2.
Рис. 3. — Режим прокатки № 3.
Рис. 4. — Режим прокатки № 4.
Рис. 5. — Режим прокатки № 5.
Рис. 6. — Режим прокатки № 6.
Рис. 7. — Текстура, полученная в режиме прокатки № 2 (× 400).
Рис. 8. „ „ „ „ № 3 (× 400).
Рис. 9. „ „ „ „ № 2 (× 250).
Рис. 10. „ „ „ „ № 2 (× 400).
Рис. 11. „ „ „ „ № 3 (× 400).
Рис. 12. — Влияние режимов обжатия на степень текстурирования и на удельное сопротивление.

# RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DES RÉGIMES DE RÉDUCTION DE SECTION PAR LAMINAGE À FROID SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES ET SUR LE DEGRÉ DE TEXTURATION DES TÔLES DE TRANSFORMATEUR


## RÉSUMÉ

1. Les recherches sur les pertes en W/kg aux divers régimes de réduction de section montrent que, dans les divers stades de laminage à froid, le régime optimum de laminage est le régime à réductions de section décroissantes.

2. Le degré de texturation, ainsi que les propriétés électriques et magnétiques sont optima dans le cas du laminage à froid en deux étapes de l'acier pour transformateur, pour $\Delta h_{tot} = 66-69\%$ dans la première étape et $\Delta h_{tot} = 54-58\%$ dans la seconde.

3. Le degré de texturation ainsi que les propriétés électriques et magnétiques obtenues pour les régimes de réduction de section sans recuits intermédiaires, sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas du laminage à froid à recuit intermédiaire à 780°C.

4. Les résultats des mesures des propriétés électriques et magnétiques en fonction des régimes de réduction de section dans le cas du laminage à froid montrent que, dans le cas de l'application des mêmes traitements thermiques, on peut obtenir les indices optima de ces propriétés, en ne changeant que les conditions de déformation plastique par laminage de l'acier.


## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Régime de laminage n° 1.
Fig. 2. — Régime de laminage n° 2.
Fig. 3. — Régime de laminage n° 3.
Fig. 4. — Régime de laminage n° 4.
Fig. 5. — Régime de laminage n° 5.
Fig. 6. — Régime de laminage n° 6.
Fig. 7. — Texture obtenue pour le régime de laminage n° 2 (×400).
Fig. 8. — Texture obtenue pour le régime de laminage n° 3 (× 400).
Fig. 9. — Texture obtenue pour le régime de laminage n° 2 (× 250).
Fig. 10. — Texture obtenue pour le régime de laminage n° 2 (× 400).
Fig. 11. — Texture obtenue pour le régime de laminage n° 3 (× 400).
Fig. 12. — Influence des régimes de réduction de section sur le degré de texturation et sur la résistivité électrique.

## BIBLIOGRAFIE


1. И. М. Павлов, *Теория прокатки*. Металлургиздат, Москва, 1950.
2. Г. Н. Шубин, В. В. Дружинин, В. А. Королева, Т. И. Просова, М. И. Шерстюк, Л. К. Куреных, Сталь, *5* (1961).

3. Л. П. Ершова, М. И. Колев, М. Ф. Кочинев, Л. В. Миронов, Ф. Н. Хисомов, Сталь, *8* (1959).
4. В. А. Королева, М. И. Шерстюк, Сталь, *6* (1956).
5. М. И. Колов, Л. П. Ершова, Н. М. Селимонов, Сталь, *8* (1962).
6. Л. В. Миронов, С. И. Дорошек, М. И. Колов, Л. П. Ершова, Бюллетень Ц.И.И.Н.Ч.М., *10*, 366 (1959).
7. * * * Бюллетень Ц.И.И.Н.Ч.М., *18* (1946).
8. Н. М. Федосов, Д. И. Макеев, В. Н. Брынза, В. Е. Анофриков, *Отчет по теме „Исследование режима обжатий при холодной прокатке на магнитные свойства трансформаторной стали"*. Москва, 1962 (sub tipar).

# ASUPRA MECANISMULUI DESULFURĂRII CĂRBUNILOR CU GAZE

DE

V. CÎNDEA-MUNTEAN

Desulfurarea cărbunilor, în scopul obţinerii unui combustibil metalurgic de bună calitate, este un proces foarte complicat şi încă departe de a fi deplin studiat.

Influenţa negativă a sulfului în procesul de elaborare a fontei (atît din punct de vedere economic, cît şi calitativ) a generat o întreagă serie de cercetări, care au început încă din a doua jumătate a secolului XIX [1]. Aceste cercetări au condus la elaborarea unor metode de desulfurare, care, după natura agentului folosit, se clasifică în [2]:

*a*) desulfurarea cu adaosuri anorganice (acide, neutre sau bazice) sau organice;

*b*) desulfurarea cu gaze (reducătoare sau oxidante);

*c*) desulfurarea mixtă cu adaosuri anorganice sau organice şi cu gaze.

Nici una din aceste metode nu a fost introdusă pînă în prezent în practica industrială, atît din motive economice cît şi din cauză că orice metodă chimică de desulfurare distruge mai mult sau mai puţin proprietăţile de aglutinare a cărbunelui.

Încercările de desulfurare cu gaze, atît individuale cît şi în amestec, oxidante sau reducătoare, se bazează pe faptul că atmosfera în care are loc carbonizarea sau semicarbonizarea cărbunelui are un mare efect asupra conţinutului de sulf al cocsului sau semicocsului [3].

Majoritatea covîrşitoare a cercetărilor de desulfurare cu gaze au fost îndreptate spre utilizarea gazelor reducătoare: $H_2$, CO, gazul de apă ($H_2$ + CO), amoniacul anhidru etc., care s-au folosit atît individual, cît şi în amestec şi s-au aplicat atît cărbunelui, cît şi cocsului [3].

În cercetările de desulfurare cu gaze reducătoare sau cu gaze oxidante, aproape toţi cercetătorii au lucrat cu granulaţii sub 0,2 mm şi mai fine [2]. Se cunosc numai puţine exemple cînd desulfurarea s-a aplicat unor granulaţii pînă la 1,5 mm [4].

R. D. Snow [5], studiind eficiența desulfurantă a gazelor reducătoare asupra unui strat fix de cocs la 1 000°C și 4 ore timp de reacție, a obținut rezultatele din tabela 1.

*Tabela 1*

**Acțiunea desulfurantă a unor faze reducătoare individuale la 1 000°C și 4 ore timp de reacție**

| Gazul reducător | $H_2$ | $NH_3$ anhidru | $CO + H_2$ (gaz de apă) | $N_2$, $CO_2$, CO, $CH_4$, $C_2H_6$ |
|---|---|---|---|---|
| Gradul de desulfurare, % gravimetrice | 87 | 81 | 76 | 50—60 |

R. E. Brewer și Ghosh [6] și A. C. Moukhouse și J. W. Cobb [7] au ajuns la rezultate calitativ diferite de ale lui Snow, fapt pe care ei îl explică atît prin natura diferită a cărbunilor, cît și prin raporturile diferite de participare a diverselor forme de sulf.

Este important de arătat că hidrogenul sau gazul reducător nu reacționează numai cu sulful, ci și cu carbonul cocsului ceea ce duce la o gazificare importantă a materialului și la mărirea cenușii sale.

C. W. Zielke și colaboratorii [8] au studiat acțiunea desulfurantă a amestecului de $H_2 + H_2O$ asupra cocsului de temperatură medie semicocs (obținut la 870°C). Încercările s-au efectuat în strat fluidizat cu o viteză de fluidizare de 15 cm/s și cu o granulație a cocsului cuprinsă între 620—1 500 ochiuri/cm$^2$. S-a stabilit că:

*a*) la utilizarea $H_2$ pur, gradul de desulfurare e cu atît mai avansat cu cît procentul de gazificare e mai pronunțat;

*b*) la o presiune dată, gradul de desulfurare crește cu creșterea raportului $H_2/H_2O$.

Alți autori au obținut rezultate mai bune la desulfurarea cu adaos de vapori de apă [9]. După cum remarcă E. Terres [10], în gazogene, cantitatea de sulf care trece în gaz sub formă de $H_2S$ este cu atît mai mare, cu cît crește cota parte a vaporilor de apă în agent și temperatura de regim este mai mică.

Lucrările privind desulfurarea cu agenții oxidanți (aer, abur, aer-abur, clor etc.) sînt mult mai puțin numeroase și mai puțin studiate decît cele cu agenți reducători. Aerul a fost recomandat încă de A. R. Powell și S. W. Parr [11] însă nu s-a utilizat din cauza arderii excesive a masei cărbunoase.

Încercări mai reușite au fost efectuate de A. Z. Jurovski [1] în strat fix cu amestec abur-aer și de J. D. Jakobs și I. D. Mirkus [4] în strat fluidizat cu amestec aer-abur-azot. În cazul desulfurării cu agent oxidant, aburul are un rol pozitiv în îndepărtarea sulfului din cărbuni [1], [2], [4].

Desigur, mecanismul desulfurării cu amestecuri oxidante gazoase este diferit de cel al amestecurilor reducătoare. În primul caz, produsele de reacție vor consta din $SO_2$, iar în cazul al doilea din $H_2S$.

Reacţiile care au loc pot fi schematizate astfel:

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{H_2O} 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \text{ (gaze oxidante)}, \quad (1)$$

$$FeS_2 + xS_{organic} + x\,H_2 \rightarrow Fe + x\,H_2S \text{ (gaze reducătoare)}. \quad (2)$$

Deosebirea principială dintre desulfurarea cu gaze reducătoare şi gaze oxidante constă în faptul că gazele reducătoare atacă tot sulful prezent în cărbune [12], pe cînd gazele oxidante atacă doar sulful piritic. Unii autori [13] au arătat că gazele reducătoare, în special hidrogenul, afectează mai puternic sulful organic decît sulful piritic.

Teoria unanim acceptată azi, în privinţa mecanismului desulfurării cu agenţi desulfuranţi gazoşi, este teoria afinităţii chimice a agentului faţă de sulful din cărbuni [2]. Conform acestei teorii, cu cît afinitatea faţă de sulf a agentului desulfurant este mai mare, cu atît gradul de desulfurare este mai avansat.

Această teorie a făcut ca atenţia cercetătorilor să fie îndreptată exclusiv spre găsirea unor gaze cît mai eficiente de desulfurare, neglijînd aproape complet proprietăţile fizice şi chimice ale cărbunelui sau cocsului (cu excepţia granulaţiei, în care direcţie însă sînt puţine lucrări).

Neglijarea acestor proprietăţi fizico-chimice ale cărbunilor a dus la o serie de contradicţii aparente între datele obţinute de diferiţi autori (cum e de exemplu problema eficienţei $H_2$ pur sau a amestecului $H_2$ + abur). De multe ori autorii voind să ţină seama de particularităţile fizico-chimice ale cărbunilor sau cocsului, afirmă că: „gradul de desulfurare al cărbunilor depinde şi de natura lor" pe lîngă ceilalţi parametrii, ca raportul între formele de sulf din cărbuni şi conţinutul total de sulf [14].

Cele expuse mai sus sînt valabile în aceeaşi măsură şi pentru desulfurarea cu gaze oxidante.

Reiese că teoria desulfurării şi mecanismul ei nu sînt încă puse la punct, fapt care explică de multe ori caracterul empiric al experienţelor de desulfurare efectuate şi al metodelor propuse.

O teorie nouă ar trebui să explice următoarele probleme controversate:

— o desulfurare avansată trebuie sau nu să fie însoţită de o gazificare şi care este gradul de gazificare însoţitor?

— ce rol are aburul în procesul de desulfurare?

— există vreo posibilitate de dirijare a procesului şi care anume?

— dacă gradul de desulfurare este legat de vreo proprietate fizico-chimică a cărbunelui?

În cele ce urmează, pe baza unor fapte experimentale [2] se încearcă construirea unei ipoteze de lucru, care dă, mai mult sau mai puţin, răspuns la problemele ridicate mai sus şi care necesită încă precizări şi anume:

*a*) desulfurarea (gradul de desulfurare) este cu atît mai avansată, cu cît durata de degazare vizibilă a cărbunelui este mai scurtă;

*b*) desulfurarea este cu atît mai avansată cu cît granulaţia este mai mică;

*c*) desulfurarea depinde de timpul de reacţie.

Cu cît timpul este mai lung, desulfurarea este mai adîncă; un grad bun de desulfurare se obţine la 20 min.

*d*) Prezenţa aburilor în agentul desulfurant este obligatorie.

Influenţa fiecărui factor în parte asupra eficienţei desulfurării cărbunilor din Valea Jiului (PALV), granulaţie 0—3 mm, în strat fluidizat este redată în figurile 1, 2, 3 şi 4.

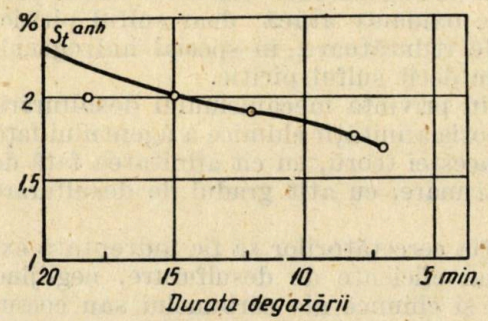



Fig. 1. — Variaţia $S_t^{anh}$ din semicocsul desulfurat, funcţie de durata de degazare vizibilă a cărbunilor.

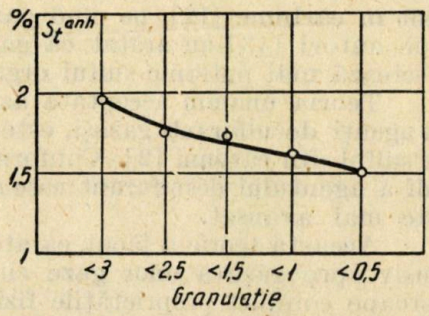



Fig. 2. — Variaţia $S_t^{anh}$ din semicocsul desulfurat, funcţie de granulaţia cărbunelui.

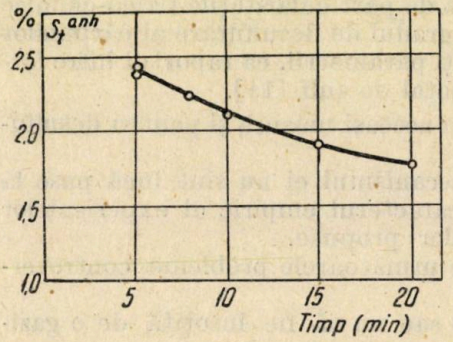



Fig. 3. — Variaţia $S_t^{anh}$ din semicocsul desulfurat, funcţie de timpul de reacţie.

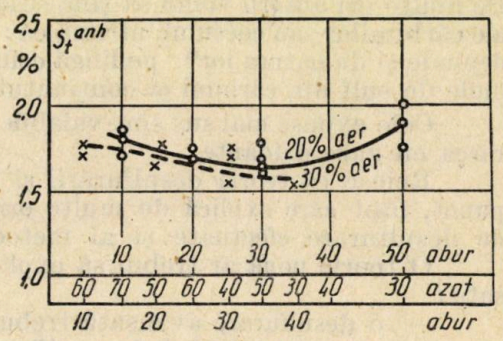



Fig. 4. — Variaţia $S_t^{anh}$ din semicocsul desulfurat, funcţie de compoziţia agentului de desulfurare.

În timpul încălzirii cărbunelui, reacţiile care decurg în procesul descompunerii masei organice vor avea o succesiune dictată de valoarea energiei lor de activare, necesară decurgerii unei anumite reacţii, şi deci implicit şi de temperatură. Vor avea loc întîi reacţiile care necesită pentru efectuarea lor o energie de activare mică, urmînd apoi treptat reacţiile cu energie de activare mare. Produsele formate în timpul reacţiei parţial sînt îndepărtate din zona de reacţie, parţial iau parte la alte reacţii care au loc.

Prin urmare, viteza de degazare (respectiv timpul de degazare) va fi o rezultantă, pe de o parte a vitezei chimice de descompunere a masei

organice, pe de altă parte a îndepărtării gazelor (gaze propriu-zise şi vapori de substanţe lichide) din zona de reacţie, adică viteza de difuzie.

Considerînd două clase granulometrice limită, utilizate în experienţele noastre şi anume 0—0,5 mm şi 0—3 mm, calculul teoretic [15] efectuat în ipoteza că agentul de fluidizare are 600°C şi 42 cm/s viteză relativă ne conduce (tabela 2) la următoarea creştere de temperatură în particule, funcţie de timp.

*Tabela 2*

**Viteza de încălzire a particulelor de cărbune în strat fluidizat*)**

| Granulaţia (mm) | 0—0,5 | | | 0—3,0 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Timpul (s) | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 20 | 30 |
| Temperatura în centrul particulelor (°C) | 381 | 508 | 565 | 54 | 88 | 123 | 157 | 186 | 295 | 439 | 531 |

*) Pentru calcul s-a considerat că toate granulele au dimensiunea mijlocului intervalului granulometric respectiv 0,25 mm pentru clasa 0—0,5 mm şi 1,5 mm pentru clasa 0—3,0 mm.

După cum era şi de aşteptat, granulaţiile mici se încălzesc mai repede decît cele mari. În experienţele noastre degazarea începea după 30″—80″, funcţie de granulaţie, şi cu cît era mai redusă durata de degazare, cu atît eficienţa desulfurării era mai mare. Trebuie însă semnalat că încercări sistematice şi repetate de a reduce timpul de desulfurare sub 20 min nu au dus la rezultate favorabile.

Aceasta înseamnă că timpul de degazare de 20 min (pentru alţi cărbuni şi alţi agenţi de desulfurare alt timp) se *compune din două etape distincte* şi anume : *a*) etapa de pregătire a materialului şi *b*) etapa propriu-zisă de desulfurare (de atac chimic).

*Etapa de pregătire a materialului* constă în esenţă în crearea unei porozităţi cît mai avansate, respectiv, şi a unei suprafeţe accesibile cît mai mari. În prepararea minereurilor ea corespunde unei măcinări, care ar „deschide", respectiv ar desprinde, incluziunile nedorite din masa minereului ce urmează a fi îmbogăţit.

Este desigur absolut logic că cu cît mai repede vor fi îndepărtate volatilele din cărbuni, respectiv cu cît conţinutul de volatile este mai mare, cu atît suprafaţa (respectiv porozitatea) accesibilă va fi mai mare. Pe de altă parte, volatilele se îndepărtează cu atît mai repede, cu cît raportul dintre energia calorică cedată cărbunelui (care depinde de temperatura agentului) şi energia de activare a cărbunelui (care depinde de constanta de descompunere a masei organice a cărbunelui, deci de natura lui) e mai mare.

Procesul de formare a structurii poroase, cu suprafaţă accesibilă cît mai mare, este în fond un proces de activare cu gaze [16]. Or, în aceste procese, succesul depinde de :

*a*) împiedicarea cracării gudroanelor care se degajă, împreună cu gazele, în canalele pe care şi le croiesc singure în masa cărbunoasă;

b) natura agentului de activare, respectiv în cazul nostru, natura agentului de fluidizare.

Desigur că o atmosferă oxidantă sau neutră ($O_2$, $N_2$, $CO_2$, $CH_4$) va accelera depunerea de gudron sau nu o va împiedica. Este deci important ca agentul să menajeze gudronul, să împiedice descompunerea lui în canale cu formare de cocs şi negru de fum, care obturează parţial sau total canalele, făcîndu-le neaccesibile în perioada de atac chimic. În acest sens, măsura cea mai importantă ar fi utilizarea vacuum-ului; în cazul nostru, această funcţiune de menajare a gudronului este îndeplinită de abur. Prezenţa lui în agentul de fluidizare creează premizele unei distilări, sub vid parţial, avînd în acelaşi timp un pronunţat caracter protector faţă de gudronul degajat [2], [17], [18]. Trebuie menţionat că singur aburul poate îndeplini ambele funcţiuni arătate mai sus.

Experienţele efectuate de noi [2], cît şi datele din literatură [3] atestă acţiunea favorabilă a aburului [19], [20]. Acest lucru este arătat în figura 5.

Odată creată suprafaţa accesibilă maximă, în condiţii în care maximum de sulf mineral şi organic, fin diseminat în masa cărbunoasă, este expus posibilităţii de atac, începe faza a doua de desulfurare, *etapa de atac chimic.* În această etapă au loc două fenomene importante şi anume:

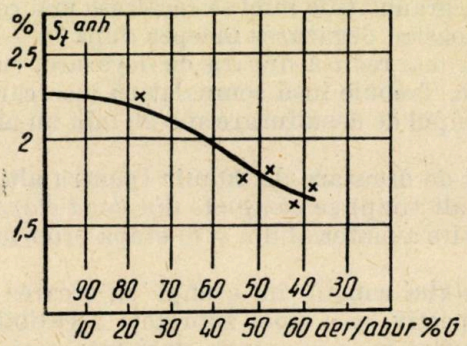



Fig. 5. — Variaţia $S_t^{anh}$ din semicocsul desulfurat, funcţie de raportul aer: abur.

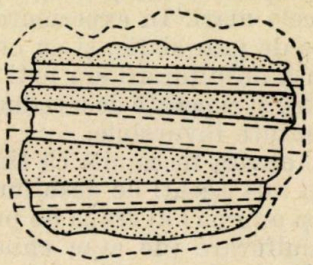


Fig. 6. — Schema de mărire a suprafeţei accesibile sub acţiunea $O_2$, $H_2$ sau $H_2O$: - - - înainte de atac; —— după atac.

*a*) Reacţia chimică dintre sulf (sub diferitele sale forme) şi agentul de desulfurare. Gradul de desulfurare atins va depinde în principal de etapa anterioară şi de natura agentului utilizat. Reacţiile au loc după ecuaţiile schematice (1) şi (2).

*b*) Mărirea în continuare a suprafeţei accesibile prin acţiunea agentului *asupra masei cărbunoase* (gazificare) în sensul lărgirii canalelor şi porilor formaţi. Acest fenomen este descris schematic de ecuaţiile

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \text{ (gaze oxidante)}, \quad (3)$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \text{ (gaze reducătoare)}. \quad (4)$$

Schema de mărire a suprafeței accesibile, în urma reacțiilor (3) și (4), este redată în figura 6.

Din cele expuse mai sus reiese clar că *orice desulfurare este însoțită în mod obligatoriu de gazificare* (din punct de vedere teoretic) și că cu cît gradul de gazificare este mai avansat, cu atît gradul de desulfurare atins este mai mare.

Acest fenomen se realizează printr-o desulfurare mai avansată la probele de gazificare mai pronunțată [2] la același timp și temperatură de tratament, cît și la creșterea desulfurării o dată cu mărirea gradului de gazificare a carbonului, la creșterea timpului de tratament, după cum rezultă din figura 7, obținută cu granulația cărbunelui PALV de 0,1 mm, la o temperatură de tratament —380°C, și agent 15% aer + 85% abur (gravimetric).

Mult mai pregnant apare însă dependența între gradul de desulfurare și gradul de gazificare în desulfurarea cu agent reducător în strat fluidizat [8]. Rezultatele obținute de autori sînt redate în figura 8.

Introducerea de $CH_4$ în agentul de fluidizare, în baza legii acțiunii maselor, reduce sensibil gradul de gazificare, fără a micșora gradul de desulfurare. Acest lucru demonstrează veridicitatea ecuației (4), respectiv a mecanismului propus în cazul desulfurării cu agenți reducători. Din

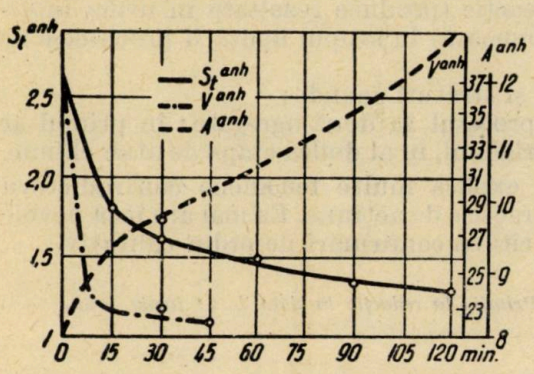



Fig. 7. — Dependența dintre gradul de desulfurare și gradul de gazificare al cărbunelui (agent oxidant).

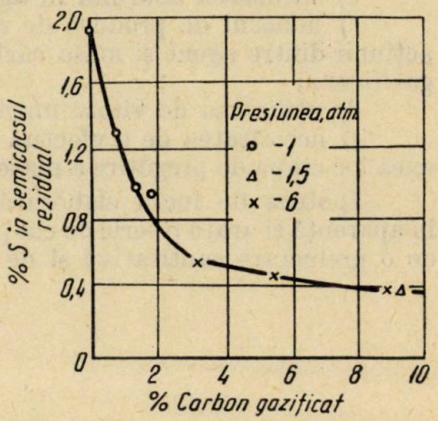



Fig. 8. — Dependența dintre gradul de desulfurare și gradul de gazificare al cărbunelui (agent reducător).

păcate, lipsesc date similare privitoare la desulfurarea cu agenți oxidanți (unde între altele poate fi valabilă și reacția: $C + O_2 \rightarrow CO_2$).

Ipoteza de lucru, schițată mai sus, și confirmată de o seamă de experiențe proprii cît și de date din literatură, permite să răspundem la problemele neclare ridicate la începutul acestui articol. O desulfurare avansată este întotdeauna însoțită de gazificarea masei cărbunoase, între ele existînd, se pare, o dependență liniară în cazul agenților oxidanți și cvasiparabolică în cazul agenților reducători. Această gazificare a masei căr-

bunoase poate fi însă limitată, pe baza utilizării legii acțiunii maselor, fără a prejudicia gradul de desulfurare.

Aburul joacă un rol pozitiv în procesul de desulfurare, atît în etapa de pregătire a materialului, cînd ajută la eliminarea gudronului, și îl protejează contra cracării (menținînd astfel libere canalele porilor) cît și în etapa de atac chimic, cînd se pare că are un rol protector față de carbon, micșorînd gradul lui de gazificare, în special în cazul agenților gazoși oxidanți.

Din ipoteza admisă, rezultă că, la un timp dat de tratament, o reducere a perioadei de pregătire a materialului mărește timpul de atac chimic, deci și eficiența desulfurării. Practica a confirmat întru totul acest lucru. Prima etapă de desulfurare (etapa de pregătire a materialului) are o importanță hotărîtoare asupra eficienței procesului; ea fiind însă funcție de energia de activare și respectiv de constanța vitezei de descompunere a masei cărbunoase, rezultă că desulfurarea depinde de aceste proprietăți fizico-chimice ale cărbunelui.

Din cele expuse pînă în prezent rezultă și posibilitățile de dirijare a procesului și anume:

*a*) utilizarea unui agent cu temperatură ridicată și introducerea cărbunelui la partea inferioară a stratului fluidizat;

*b*) utilizarea aburului în agentul de fluidizare;

*c*) adaosul de produse de reacție (produse rezultate în urma interacțiunii dintre agent și masa cărbunoasă) în scopul limitării proceselor de gazificare;

*d*) utilizarea de viteze mari și straturi scunde;

*e*) necesitatea de a efectua procesul în două agregate; în primul ar avea loc etapa de pregătire a materialului, în al doilea etapa de atac chimic.

Ipoteza de lucru elaborată explică multe fenomene contradictorii în aparență și arată o serie de căi practice de acțiune. Ea mai are însă nevoie de o prelucrare cantitativă și de cîteva confirmări de ordin calitativ.

*Primită la redacție la data de 21 iunie 1963*

## О МЕХАНИЗМЕ ОБЕССЕРИВАНИЯ УГЛЯ ГАЗАМИ

### РЕЗЮМЕ

Автор подвергает критическому рассмотрению существующие механизмы и теории, касающиеся обессеривания угля газами. Теория химического сродства между обессеривающим агентом и серой (в ее различных видах: сульфидная сера, пирит, органическая сера) не объясняет удовлетворительным образом ряд кажущихся противоречивых явлений, отмеченных различными исследователями. Физико-химическими свойствами угля теория химического сродства пренебрегает.

В работе выдвигается, в порядке рабочей гипотезы, новая оригинальная теория обессеривания угля газами. В первый раз подчеркивается, что процесс обессеривания состоит из двух различных этапов:

а) этап подготовки материала и

б) этап химической обработки.

Оба этапа имеют решающее значение. Желательно возможно большее сокращение первого этапа (образования как можно более развитой пористой структуры) и продление этапа химической обработки. Высказанная гипотеза позволяет объяснить (пока что только качественно) большинство вопросов, на которые теория химического сродства ответить не могла.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение $S_{общ}$ обессеренного полукокса в зависимости от видимой продолжительности дегазации угля.

Рис. 2. — Изменение $S_{общ}$ обессеренного полукокса в зависимости от зернистости угля.

Рис. 3. — Изменение $S_{общ}$ обессеренного полукокса в зависимости от продолжительности реакции.

Рис. 4. — Изменение $S_{общ}$ обессеренного полукокса в зависимости от состава обессеривающего агента.

Рис. 5. — Изменение $S_{общ}$ обессеренного полукокса в зависимости от соотношения воздух: пар.

Рис. 6. — Схема увеличения доступной поверхности под действием $O_2$, $H_2$ или $H_2O$:

-------- до обработки;

——— после обработки.

Рис. 7. — Зависимость между степенью обессеривания и степенью газификации угля (окислительный агент).

Рис. 8. — Зависимость между степенью обессеривания и степенью газификации угля (восстановительный агент).

## SUR LE MÉCANISME DE LA DÉSULFURATION DES CHARBONS À GAZ

RÉSUMÉ

L'auteur fait une analyse critique des mécanismes et des théories existantes concernant la désulfuration des charbons à gaz. La théorie de l'affinité chimique entre l'agent désulfurant et le soufre (sous ses diverses formes : soufre sulfure, pyrite, soufre organique) n'explique pas d'une manière satisfaisante toute une série de phénomènes, contradictoires en apparence, relevés par divers chercheurs. Les propriétés physico-chimiques des charbons sont négligées dans la théorie de l'affinité chimique.

Dans ce travail, l'auteur propose une hypothèse de travail d'une nouvelle théorie originale de la désulfuration des charbons à gaz. Il fait ressortir, pour la première fois, que le temps de la désulfuration consiste en deux étapes distinctes :

*a*) l'étape de préparation du matériel ;

*b*) l'étape d'attaque chimique.

Les deux étapes sont très importantes. Il est pourtant désirable de réduire autant que possible la première étape (de formation d'une structure poreuse aussi développée que possible) et d'allonger l'étape d'attaque chimique. L'hypothèse émise permet de répondre (qualitativement pour le moment) à la plupart des problèmes auxquels la théorie de l'affinité chimique ne pouvait donner de réponse.

## EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation du $S_t^{anh}$ dans le semi-coke désulfuré, en fonction de la durée de dégazage visible des charbons.

Fig. 2. — Variation du $S_t^{anh}$ dans le semi-coke désulfuré, en fonction de la granulation du charbon.

Fig. 3. — Variation du $S_t^{anh}$ dans le semi-coke désulfuré, en fonction du temps de réaction.

Fig. 4. — Variation du $S_t^{anh}$ dans le semi-coke désulfuré, en fonction de la composition de l'agent de désulfuration.

Fig. 5. — Variation du $S_t^{anh}$ dans le semi-coke desulfuré, en fonction du rapport air-vapeur.

Fig. 6. — Schéma d'augmentation de la superficie accessible sous l'action de l'$O_2$, de l'$H_2$ ou de l'$H_2O$ :

-------- avant l'attaque ;

——— après l'attaque.

Fig. 7. — Dépendance entre le degré de désulfuration et le degré de gazéification du charbon (agent oxydant).

Fig. 8. — Dépendance entre le degré de désulfuration et le degré de gazéification du charbon (agent réducteur).

## BIBLIOGRAFIE


1. А. З. Юровский, *Сера каменных углей.* Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1960.
2. V. Cîndea, *Desulfurarea cărbunilor neaglutinaţi, destinaţi fabricării cocsului metalurgic, prin fluidizare cu agent oxidant.* Teză de disertaţie, Bucureşti 1962.
3. H. H. Lowry, *Chemestry of coal utilization.* New York, London, 1945.
4. J. D. Jakobs, I. D. Mirkus, *Coal desulfurisation in a fluidized carbonizer.* Ind. Eng. Chem., **50**, *1*, 24—26 (1958).
5. R. D. Snow, Ind. Eng. Chem., **24**, 903—9 (1932).
6. R. E. Brewer, Ind. Eng. Chem., **41**, 2044—53 (1949).
7. A. C. Monkhouse, J. W. Cobb, Eng. Gas. Journ., **30**, 828 (1922).
8. C. W. Zielke, G. P. Currau, E. Gorin, G. E. Goring, Ind. Eng. Chem., **46**, *1*, 53—56 (1954).
9. T. A. Mongelsdorf, E. P. Broughton, Ind. Eng. Chem., **24**, 1136—37 (1932).
10. E. Terres, Brennstoff Chemie, **35**, 225—31 (1954).
11. A. R. Powell, S. W. Parr, Ind. Eng. Chem., **12**, 887—90 (1920).
12. I. Blum, T. Piatkowski, N. Sîrbu, St. cerc. energ., V, *1—2*, 217—224, (1955).
13. Г. К. Ангелова, *Исследование возможностей обессеривания углей в процессе коксования.* Автореферат диссертационной работы. Технолог. Инст. им. Д. И. Менделеева, Москва, 1958.
14. S. W. Parr, *The analysis of fuel, gas, water and lubricants.* International Chemical Series. London New York, 1932.
15. Михеев, *Основы теплопередачи.* Москва-Ленинград, 1948.

16. SWIETOSLOWSKI W., *Fizikochemia węgli kamiennych i procesu koksowania.* Warszawa, 1953.
17. А. Г. КАСАТКИН, *Основные процессы и аппараты химической технологии.* Химиздат. Москва-Ленинград, 1950.
18. А. ТАН, *Полукоксование углей.* Москва—Ленинград, 1948.
19. M. KŮSTKA, *Vyroba a použiti aktivovanych uhli pro odfenolovani odpadnich vod.* Fenolove odpadné Vodý. Praha, 1962.
20. . * . *Desulfurarea cărbunilor neaglutinați cu amestec* $H_2O + CH_4$ *în strat fluidizat.* Raport de etapă. Inst. de energetică, București, 1962.

# INFLUENȚA TEHNOLOGIEI DE DEFORMARE PLASTICĂ ASUPRA CALITĂȚII TABLELOR SUBȚIRI DIN ALIAJ 80% Ni—20%Cr

DE

TR. DUMITRESCU, ST. ZĂMÎRCĂ, A. KATHREIN și R. FISCHGOLD

Aliajele nichel-crom, de tipul 80 % Ni—20 %Cr, sînt folosite pentru fabricarea organelor de mașini supuse la solicitări complexe de oboseală, fluaj și coroziune, la temperaturi de 600—800°C.

Elaborarea, forjarea și laminarea acestor aliaje necesită tehnologii complicate, esențial deosebite de acelea aplicate pentru obținerea oțelurilor inoxidabile, sau aliajelor neferoase refractare, utilizate curent în construcția de mașini.

În timp ce în literatura de specialitate se găsesc relativ numeroase date cu privire la compoziția chimică, structura și proprietățile fizice, chimice și mecanice ale acestor aliaje [1] — [5], particularitățile tehnologiei de turnare și a celei de deformare plastică sînt foarte puțin atinse.

În prezenta notă se redau pe scurt cîteva date experimentale privind legătura dintre tehnologia de fabricație și proprietățile unui aliaj cu 75 % Ni și 20 % Cr, prelucrat în tabele subțiri.

Elaborarea s-a executat într-un cuptor cu inducție, în aer și în vid de 8—30 mm col Hg, folosind ca material de încărcare piese ieșite din uz și metale pure pentru corectarea compoziției chimice. Au fost turnate lingouri cu diametrul mediu de 100 mm, cu greutatea de 18—20 kg. Compozițiile chimice ale materialelor elaborate au fost apropiate între ele și comparabile cu cele indicate în normele străine (tabela 1).

Structura cristalină a lingoului, rezultată din solidificare, determină în mod hotărîtor desfășurarea procesului ulterior de forjare. Spre a micșora tendința de formare a unor retasuri interne, turnările s-au efectuat la temperaturi apropiate de temperatura de început de solidificare (1 450—1 475°), utilizîndu-se lingotiere cu maselotieră, încălzite la 200°C. Vitezele de turnare mari au favorizat apariția unor structuri mai compacte, spre deosebire de cele mici, care au provocat suprapuneri, indiferent de temperatura de turnare. Din datele cuprins

*Tabela*

**Compoziţiile chimice ale**

| | C% | Si % | Mn % | Ni % |
|---|---|---|---|---|
| După Gost [1] | ⩽0,12 | ⩽0,8 | ⩽0,7 | 75 |
| După [4] | 0,08—0,15 | ⩽1 | ⩽1 | rest |
| Varianta I | 0,04—0,06 | 0,45—0,70 | 0,49—0,65 | 73—76,4 |
| Varianta II | 0,06—0,08 | 0,6—0,8 | 0,6—0,7 | 75—75,2 |
| Varianta III | 0,05—0,06 | 0,6—0,8 | 0,14—0,16 | 75—78 |

în tabela 2, se observă că turnarea în lingotieră caldă, de la temperaturi apropiate de temperatura de solidificare a aliajului, duce la obţinerea de lingouri cu structuri fine şi la micşorarea tendinţei de apariţie a retasurilor interne, dispersate în masa lingoului. Temperaturile mari de turnare contribuie la formarea unor structuri cu grăunţi mari. Zona grăunţilor columnari se măreşte cu creşterea temperaturii de turnare, pe seama zonei cu grăunţi echiaxiali. Acest lucru este confirmat de lingourile 1, 2, 3 (tabela 2), turnate de la temperaturile de 1 450, 1 550 şi 1 525°C, cu menţinerea celorlalte condiţii de turnare identice (fig. 1, 2, 3).

Forjările experimentale efectuate pe lingouri cu diferite structuri au arătat că grăunţii mari (echiaxiali sau columnari) facilitează apariţia de fisuri marginale sau centrale în timpul forjării (fig. 4).

La lingourile cu structură fină, cu grăunţi echiaxiali, apariţia fisurilor în timpul procesului de forjare este mult mai rară (fig. 5) şi este cauzată numai de aplicarea unor grade mari de reducere, în deosebi la temperaturi mai mici de 1 000°C.

Prezenţa în lingou a unor defecte chiar neînsemnate în aparenţă, duce de la primele lovituri ale ciocanului la crăpături axiale considerabile (fig. 6). Se vede din această figură că procesul de deformare plastică nu a avut loc decît pe porţiunile periferice ale lingoului şi deci crăpătura este rezultatul dezvoltării unui defect preexistent în miez.

În experimentările făcute au fost aplicate trei variante tehnologice de fabricaţie (tabela 3), care în esenţă cuprind (în afară de încălziri) un ciclu de forjare şi unul de laminare la cald, plus unele operaţii auxiliare.

Factorii tehnologici care au influenţă pozitivă asupra calităţii suprafeţei tablelor şi asupra proprietăţilor generale ale acestora sînt:

— forjarea cu grade mici de reducere la început şi cu evitarea formării de muchii;
— laminarea la cald cu reduceri $< 30\%$ pe trecere;
— decapări repetate în timpul ciclului de laminare;
— menţinerea crustei lingoului cu granulaţie fină.

Rezultatele obţinute au arătat că pentru compoziţii chimice apropiate (tabela 1) şi pentru structuri de turnare asemănătoare, rezultatele cele mai bune au fost obţinute în cadrul variantei III; varianta I n-a putut fi luată în considerare, materialul final fiind necorespunzător.

Forjarea s-a executat cu atît mai uşor cu cît condiţiile de deformare s-au apropiat mai mult de condiţiile deformării uniforme (reduceri mici de secţiune circulară în secţiune circulară) pînă ce omogenizarea structurii permitea mărirea gradului de reducere şi corespunzător de-

**aliajului 80% Ni—20% Cr**

| Cr % | Ti % | Fe % | Al % | Cu % |
|---|---|---|---|---|
| 19—22 | 0,15—0,35 | ⩽1 | 0,15 | 0,2 |
| 18—21 | 0,2 —0,6 | ⩽5 | — | — |
| 19,6—20,4 | 0,24—0,6 | 0,7—2,5 | 0,8—1,3 | 0,01—0,02 |
| 20—21 | 0,30—0,32 | 0,9—1,3 | 0,15—1,15 | 0,01—0,2 |
| 18—20 | 0,12—0,13 | 0,9—1 | urme | 0,2 |

formarea ultimei secțiuni circulare obținute, în secțiune dreptunghiulară cu margini convexe.

Defectele cele mai frecvente ivite în cursul forjării au fost fisurile intercristaline cauzate de prezența unor structuri columnare prea grosolane și de aplicarea unei deformări neuniforme a secțiunii.

Examenul microscopic al probelor luate din table provenite din cele 3 variante au arătat structuri austenitice, cu grăunți grosolani în cazul variantei I și cu o granulație relativ măruntă și omogenă în cazul variantei III. În acest ultim caz (fig. 7) microstructura probelor luate din semifabricatul cu grosimea de 4 mm (fig. 7*a*) și din tabla finală cu grosimea de 1,2 mm (fig. 7 *b*) constă exclusiv din grăunți de austenită. Se constată doar o creștere a dimensiunii medii a grăunților la sfîrșitul laminării la cald, fapt explicabil prin aceea că în domeniul respectiv de temperaturi nu s-a depășit valoarea critică a gradului de deformare.

Analiza comparativă a valorilor principalelor proprietăți mecanice (fig. 8), la încercări de scurtă durată la temperaturi ridicate, arată că variația rezistenței de rupere la tracțiune în funcție de temperatură urmează o lege foarte asemănătoare pentru toate materialele indicate (în special pentru $t = 650—1\,000°C$). Variația alungirii relative este destul de diferită de la un material la celălalt, în special pentru $t > 700°C$. Se observă că între curbele reprezentative ale materialului fabricat după variantele II și III există o deosebire apreciabilă, fapt care indică în special pentru curba *4* (varianta III) o micșorare a capacității de alungire plastică. Considerăm că formarea unor compuși precipitabili ai nichelului și cromului, care apar la temperaturi ridicate ($t > 700°$), este principala cauză a comportării nesatisfăcătoare a materialului la deformare plastică la tracțiune simplă. Încercările de tratament termic efectuate de noi pe material fabricat după varianta III au reușit să remedieze această situație, îmbunătățind considerabil valoarea alungirii, care atinge circa 40 %.

În figura 9, se dă variația rezistenței de rupere la tracțiune, a alungirii și a durității cu temperatura de recoacere pentru tabla subțire finită. Recoacerea la temperaturile de 1 025, 1 050 și 1 150°C produce micșorarea valorilor rezistenței de rupere la tracțiune și a durității și concomitent mărirea valorilor alungirii, în raport cu cele ale materialului netratat termic.

Durata de menținere la aceste temperaturi de recoacere nu modifică sensibil alura curbelor. Mărirea duratei de recoacere chiar pînă la 20 ore nu produce o modificare a valorilor caracteristicilor mecanice, în raport cu cele indicate în figura 9.

*Tabela 2*

**Influența condițiilor de turnare asupra structurii și forjabilității lingourilor din aliaj 80% Ni—20%Cr**

| Nr. șarjei | Temperatura de turnare °C | Temperatura lingotierei °C | Viteza de turnare kg/s | Lingotieră cu sau fără maselotieră | Turnare în vid sau aer | Volumul de retasură % | Adîncimea aproximativă a retasurii interne | Macrostructura lingoului | Deformarea plastică | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 450 | 45 | 1,4 | fără M | în aer | — | 1/3 | fină | — | Retasură internă în 1/3 inferioară. Porozitate și suprapuneri |
| 2 | 1 550 | 45 | 1,4 | „ | „ | — | 1/3 | columnară cu zona centrală cu grăunți echiaxiali mari | — | |
| 3 | 1 525 | 45 | 1,4 | „ | „ | — | 1/3 | columnară grosolană | Fisuri și crăpături marginale și axiale | Forjarea s-a executat de la rotund la patrat. Cochila caldă nevopsită |
| 4 | 1 445 | 170 | 1,4 | „ | „ | — | 1/3 | fină | Fisuri marginale datorită lovituri-lor inițiale puternice și a temperaturii sub 1 000°C | |
| 6 | 1 450 | 45 | 1,4 | „ | aer | — | 1/3 | 1/2 columnară fină | Fisuri marginale mici | Forjarea s-a executat de la patrat |
| | | | | | | | | 1/2 grăunți echiaxiali relativ mici | Forjare relativ bună | |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_6$ | 1 475 | 120—130 | 1,4 | cu M | în vid | 5,43 | 1/3 | fină | Fisurarea la refularea în platină | Forjarea bună pînă la platină. S-au aplicat însă lovituri puternice timp îndelungat (material sub 1 000°C şi menţinut prea mult la reîncălzire la 1 300°C); grăunţi mari în fisură. |
| $A_9$ | 1 450 | 170—200 | 1,4 | fără M | „ | 4,8 | 1/3 | fină | bună | Cochilă caldă nevopsită |
| $A_{10}$ | 1 445 | 120—150 | „ | „ | „ | 5,65 | 1/3 | fină | bună | Retasură internă adîncă |
| $A_{11}$ | 1 450 | 170—200 | „ | „ | „ | 5,82 | 1/3 | fină | f. bună | Forjat de la rotund la rotund Cochilă caldă de la turnarea anterioară; nevopsită |
| $A_{13}$ | 1 450 | 120—150 | 1,4 | „ | „ | 7,12 | 1/2 | fină | — | Retasuri interne |
| $A_{15}$ | 1 450 | 200—250 | 1,4 | cu M | „ | 5,98 | 1/3 | fină | f. bună | Forjat de la rotund la rotund |
| $A_{18}$ | 1 475 | 150—200 | 0,55 | „ | „ | — | 1/3 | fină | Fisurare axială | Retasuri interne |
| $A_{22}$ | 1 475 | 150—200 | 1,4 | „ | „ | — | 1/3 | fină | Fisurare axială | Retasuri interne |
| $A_{24}$ | 1 500 | 150—200 | 0,55 | „ | „ | — | 1/3 | fină | Fisurare axială | Retasuri interne Porozitate laterală şi incluziuni. |

*Tabela*

**Variantele adoptate pentru deformarea**

| Varianta Nr. | Pregătire în vederea forjării | Încălzirea pentru forjare | Forjarea | Încălzire pentru laminare |
|---|---|---|---|---|
| I. | Decojirea lingourilor pe o adîncime de 2 mm | — preîncălzire lentă pînă la 800°C<br>— încălzire rapidă de la 800°C la 1 250°C (în cuptor industrial cu gaz metan) | Executată pe ciocan de 500 kg; $t_{in}$ = 1 200°C; $t_{fin}$ = 1 000°C; reduceri de 10% la 20—30 s de lucru. Din profilul rotund ∅ 100 mm s-au realizat platine de 700 × × 100 × 20 mm. Polisarea platinelor pe toate feţele | $t_{in}$ = 1 150°C; $t_{fin}$ = 1 000°C |
| II. | Idem | Încălzire pînă la 1 300° în cuptor electric de laborator tip „Siemens-Plania" | La forjă uşoară cu ciocan de 75 kg; reduceri mici de secţiune ($t$ = 1 250—1 100°C). Secţiunea s-a menţinut rotundă pînă la $\frac{d_{in}}{d_{fin}} = 1{,}2 \div 1{,}5$ după care s-a aplicat refularea, realizîndu-se în final platine de 300 × 70 × × 30 mm. Nu s-au polisat. | Idem |
| III. | Fără decojire | Încălzire în acelaşi regim ca la varianta I în cuptor industrial | Executată pe o forjă cu ciocan de 700 kg, cu frecvenţă mare a loviturilor. Pe parcurs s-au eliminat „cupele" extreme, iar refularea s-a executat pentru $\frac{d_{in}}{d_{fin}} = 2 \div 2{,}5$. Secţiunea finală 70 × × 25 mm. Defecte pe muchie înlăturate cu dalta pneumatică. | Idem |

3

plastică a aliajului 80%Ni—20%Cr

| Laminare la cald în table subţiri | Tratament termic | Decapare | Laminare la rece | Calitatea tablei |
|---|---|---|---|---|
| Executată la un laminor $\varnothing = 650$; reducerea pe trecere $\leqslant 30\%$. În medie, după fiecare 2 treceri cîte o reîncălzire; pentru $h = 1{,}5-3$mm, după fiecare trecere o reîncălzire | Călire în aer de la 1 100°C (menţinere de 15′). | În topitură alcalină 80% NaOH + 20% $NaNO_3$ urmată de decapare în soluţie de 18% $H_2SO_4$ + + 1—2% NaCl + 5% $NaNO_3$. | Trecere de dresaj ($\Delta h =$ = 0,15 mm) (executată în condiţii de uzină) | Structură austenitică grosolană; suprafaţa prezintă numeroase defecte, iar pe margini fisuri adînci în formă de V. Circa 85% din material rebutat |
| Idem | Idem | Idem | Idem | Calitatea suprafeţei şi structurii s-au îmbunătăţit mult. Deşi au dispărut fisurile în V adînci şi solzii de suprafaţă, încă mai sînt rebuturi mari, în special datorate defecţiunilor de turnare şi fisurilor apărute la forjare pe muchii |
| Pînă la $h = 4$ mm s-a aplicat aceeaşi tehnologie; după aceasta s-a executat o decapare intermediară, laminarea la cald continuînd după varianta I pînă la $h = 1{,}2$ mm | Idem | Idem | Idem | Calitate superioară a suprafeţei, microstructura pe deplin corespunzătoare; dispariţia totală a defectelor marginale şi a „solzilor" |

Lucrările efectuate de autori au demonstrat că există posibilitatea de a obţine table subţiri din aliaj 80% Ni—20% Cr prin forjare şi laminare la cald, folosind utilajele existente în uzinele siderurgice din R.P.R. Ar fi neîndoielnic interesant de lărgit cîmpul cercetării pentru a stabili noi variante de lucru şi spre a verifica dacă şi alte materiale metalice rezistente la temperaturi înalte se pot elabora şi deforma plastic în condiţii apropiate de cele stabilite de noi.

*Primită la redacţie la data de 15 iunie 1963*

## BIBLIOGRAFIE

1. М. И. Зуев и др., *Пластичность стали при высоких температурах*. Металлургиздат, Москва, 1954.
2. W. Betteridge, *The nimonic alloys*, Ed. Arnold publishers, Londra, 1959.
3. * * * *Isledovania po jaroprocinîm splavam* (vol. I, IV, V, VI), Iz. Akad. Nauk SSSR, Moscova, 1956—1960.
4. * * * *Les Alliages Nimonic*. (publicaţie H. Wiggin).
5. И. М. Чижиков, *Прокатываемость стали и сплавов*. Металлургиздат, Москва, 1962.

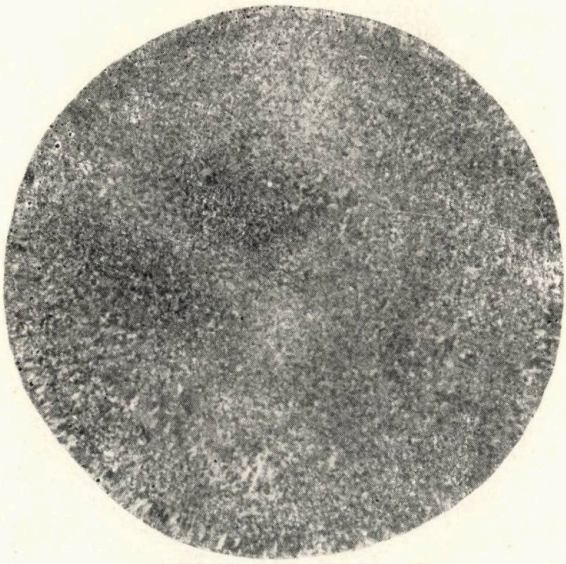


Fig. 1. — Macrostructura lingoului 1 (micșorare 1 : 2).

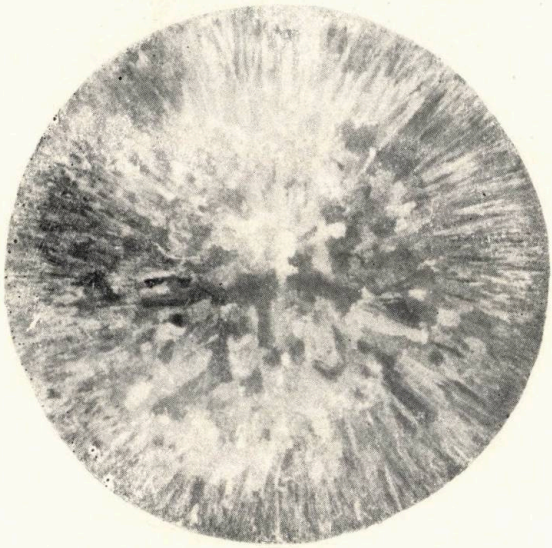


Fig. 2. — Macrostructura lingoului 2 (micșorare 1 : 2).

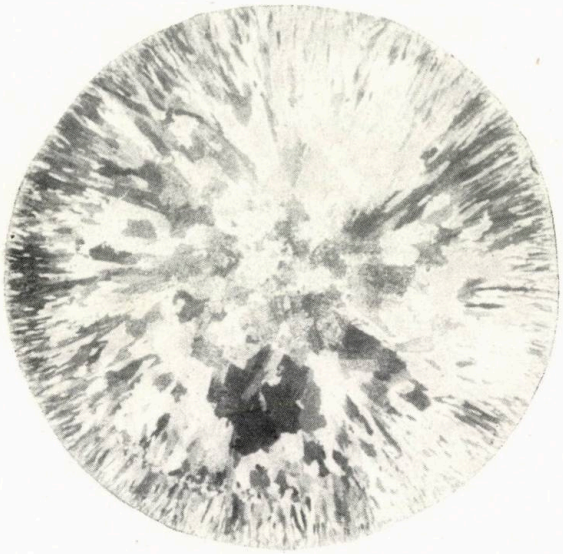


Fig. 3. — Macrostructura lingoului 3 (micșorare 1 : 2).

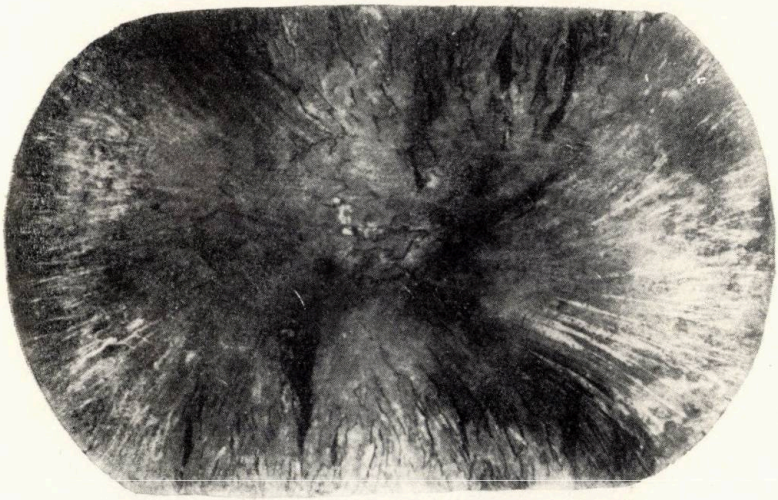


Fig. 4. — Fisuri marginale apărute în cursul forjării.

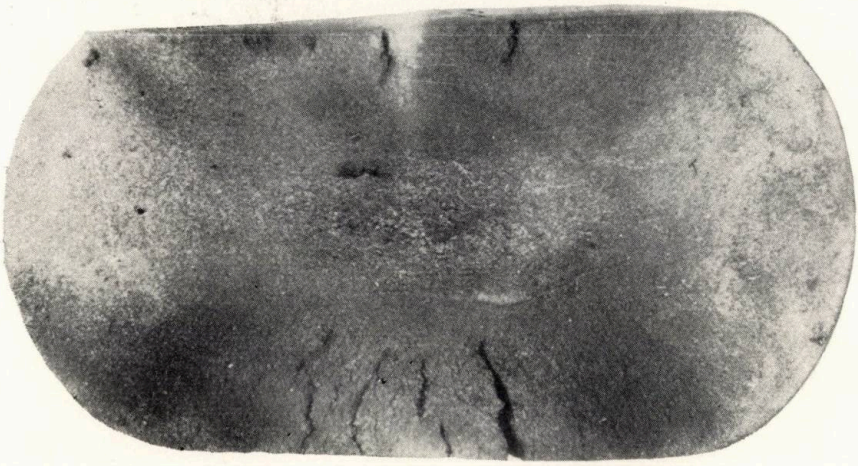


Fig. 5. — Fisuri și crăpături marginale la un lingou cu structură fină de turnare, forjat cu reduceri mari, în intervalul 900—1 000°C.

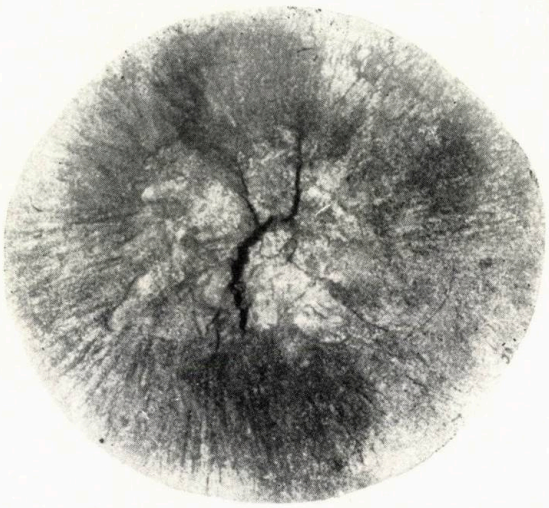
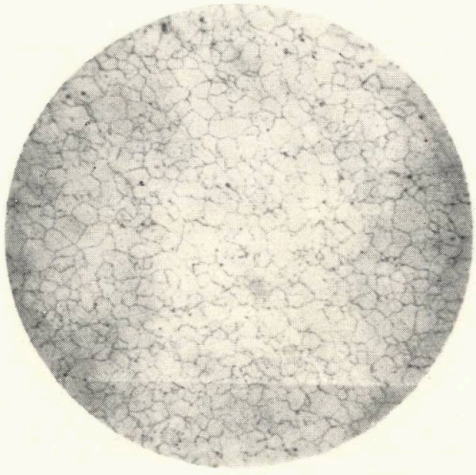
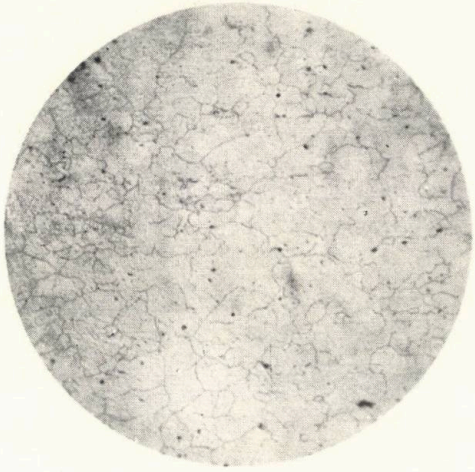


Fig. 6.—Crăpătură axială apărută în cursul forjării ca urmare a existenței unei retasuri interne.

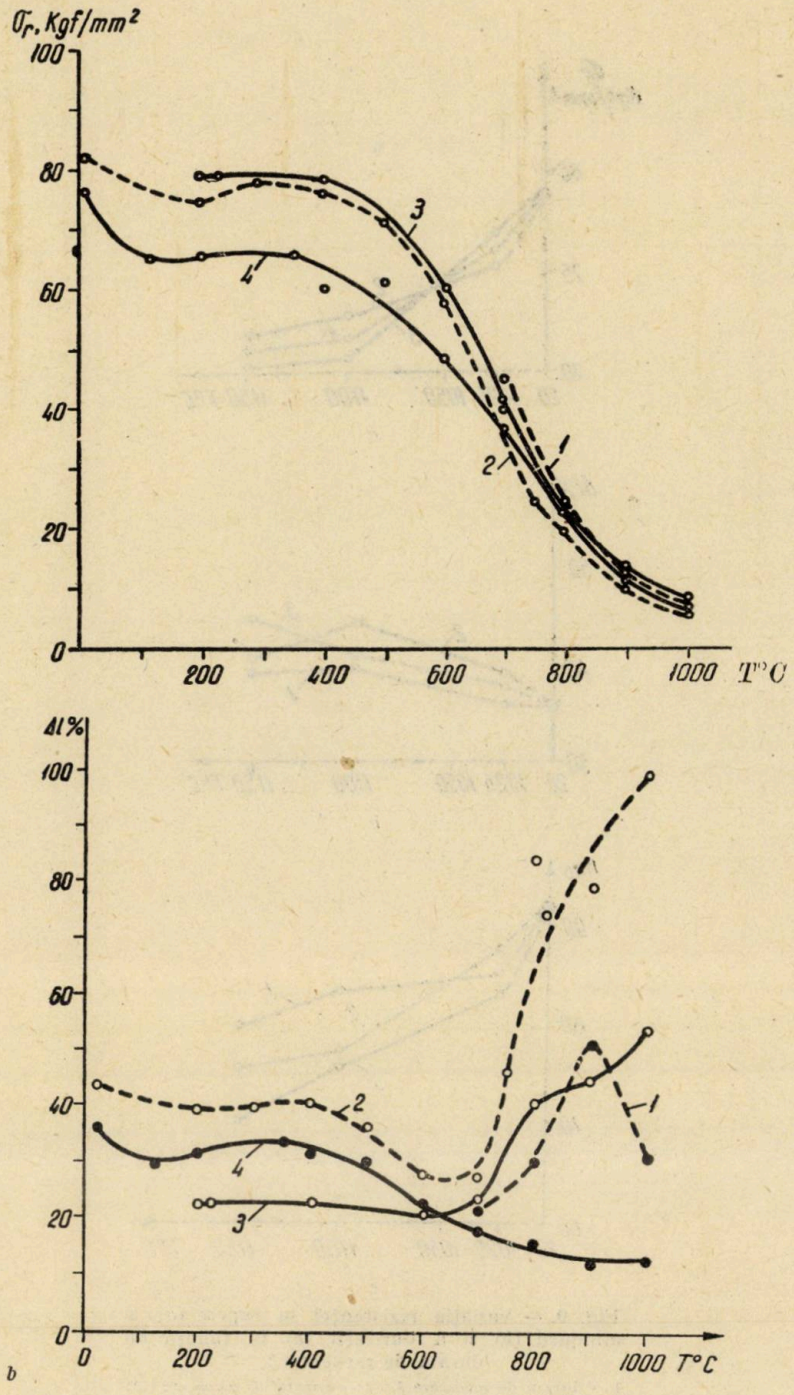


*a*



*b*

Fig. 7. *a*, *b*. — Atac : 2 p. HCl : 1. p. $HNO_3$ (mărire 100 : 1).




b

Fig. 8. — Variaţia rezistenţei la rupere (*a*) şi a alungirii (*b*) în funcţie de temperatură.

1 — aliaj XH80 (după [1]); 2 — aliaj Nimonic 75 (după [4]); 3 — material fabricat după varianta II; 4 — material fabricat după varianta III.

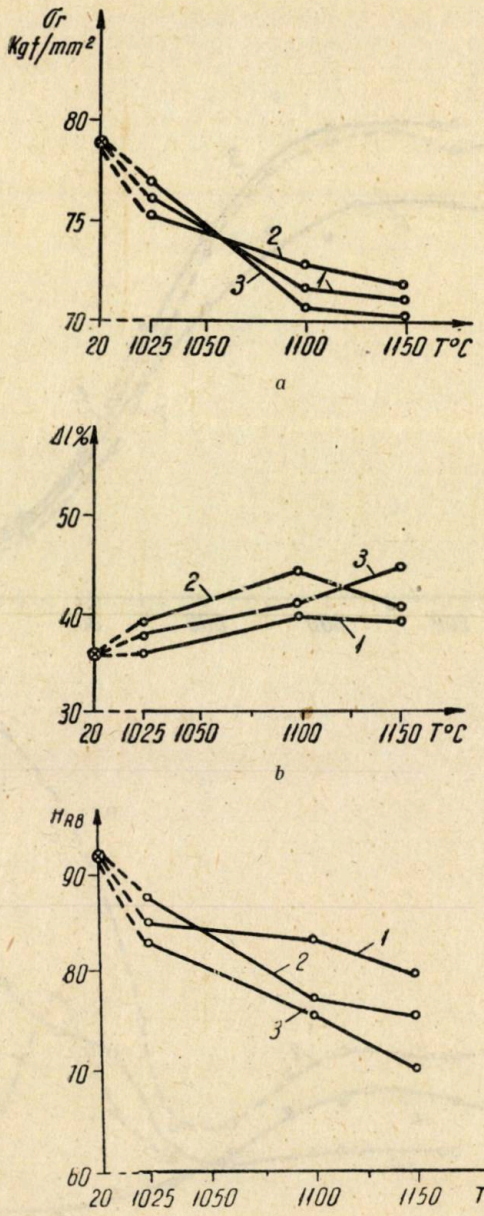



Fig. 9. — Variația rezistenței la rupere (*a*), a alungirii (*b*) și a durității (*c*) în funcție de durata de recoacere :

1 — durata de recoacere 8′ ; 2 — durata de recoacere 15′ ; 3 — durata de recoacere 25′ ; ⊗ epruvete netratate termic.

*Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, (Proprietăţile termodinamice ale substanţelor individuale), под редакцией Акад. В. П. ГЛУШКО, Изд. Акад. наук СССР, Москва, 1962, 2 том. 1161 + 916 стр.

Necesitatea unui manual îndrumător se face simţită cu deosebită acuitate în toate domeniile în care cercetarea ştiinţifică furnizează şi totodată solicită un material abundent de date asupra măsurilor specifice unui ansamblu numeros de parametri. Problemele legate de proprietăţile termodinamice ale substanţelor chimice individuale constituie prin excelenţă un asemenea domeniu. Numărul determinărilor experimentale este aici copleşitor de mare, metodele de măsură şi de calcul diverse. Fondul de informaţii experimentale se îmbogăţeşte vertiginos, acoperind un cîmp din ce în ce mai larg atît în privinţa numărului compuşilor, cît şi în cea a diversităţii condiţiilor fizice (temperatură, presiune etc.). Cuprinderea acestui material bogat dar dispers într-un tot unitar şi sistematic, construit prin coordonarea şi interpretarea critică a tuturor datelor existente, se impunea deci de la sine. În acest sens, manualul de „Proprietăţi termodinamice ale substanţelor individuale", apărut sub îngrijirea unor colective de la Institutul de combustibili minerali al Academiei de Ştiinţe a Uniunii Sovietice şi Institutul de chimie aplicată al Ministerului Chimiei este de o deosebită utilitate. Cele două volume ale sale conţin tabelele proprietăţilor termodinamice ale unui număr de 424 compuşi (335 gazoşi, 44 lichizi, 45 solizi) şi următoarele 33 de elemente : H (şi izotopii săi D şi T), He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, T, Xe, Cs, Ba, Hg, Pb. Caracteristicile termodinamice sînt indicate pentru un domeniu foarte larg de temperaturi, mergînd în general pînă la 6 000°K (iar în unele cazuri pînă la 20 000°K).

Manualul derivă dintr-un îndreptar pentru problemele proceselor termodinamice la temperaturi înalte, apărut în 1956, care cuprindea tabelele funcţiilor şi constantelor termodinamice ale produselor de ardere, necesare în calculul combustiei motoarelor. În comparaţie cu această primă ediţie, volumele de faţă sînt însă complet prelucrate. Ele se referă la un număr mult mai mare de compuşi şi la un cîmp de temperaturi mai larg; unele evaluări prea aproximative sînt înlocuite cu calcule mai precise, iar informaţiile bibliografice sînt completate exhaustiv cu datele apărute pînă în 1960 (inclusiv).

Cu toate că sistematizarea literaturii legate de mărimile termodinamice ale compuşilor amintiţi şi analiza celor 4 392 titluri citate în indicele bibliografic ar fi constituit în sine o operă valoroasă, autorii îndreptarului de faţă sînt departe de a se fi limitat doar la elaborarea unei sinteze a materialului existent. Lucrările originale au fost comparate şi interpretate critic, datele experimentale comunicate au fost în majoritatea cazurilor prelucrate. Adeseori, constatîndu-se că în literatură lipsesc, în întregime sau parţial, date necesare pentru calculul tabelelor mărimilor şi funcţiilor termodinamice, s-au suplinit aceste goluri prin lucrări experimentale

corespunzătoare. Cu ajutorul tuturor acestor rezultate referitoare la structura moleculară a substanţelor cercetate, la măsurătorile calorimetrice ale căldurilor lor specifice, căldurile transformărilor lor de fază, căldurile de formare, căldurile de vaporizare etc., autorii îndreptarului au calculat tabelele proprietăţilor termodinamice (entalpii, călduri specifice, tensiuni de vapori, constante de echilibru) ale diverşilor compuşi.

Este deosebit de important faptul că toate datele din tabelele de proprietăţi termodinamice au fost calculate de autori pe baza unui ansamblu unic de constante termodinamice, recalculat după metodele cele mai exacte. Ele formează deci un sistem unitar şi coerent, fundamentat pe formule, unităţi şi valori comune.

Prima parte a volumului I începe cu o descriere a stărilor de energie ale atomilor şi moleculelor (biatomice şi poliatomice simple) ocupîndu-se apoi pe larg de tratarea metodelor de calcul ale proprietăţilor termodinamice ale elementelor şi compuşilor chimici. Sînt prezentate în primul rînd metodele statistice de calcul specifice structurii de gaz ideal. Un interes particular în acest capitol îl ocupă metodele aproximative de calcul al componentelor de vibraţie şi rotaţie ale funcţiilor termodinamice, calculul aproximativ al multiplicităţii stărilor de energie moleculară şi aproximaţiile de calcul ale stărilor electronice excitate ale moleculei. Sînt analizate de asemenea corelaţiile dintre componenţa izotopică şi funcţiile termodinamice, precum şi dintre valorile spinilor nucleari şi proprietăţile termodinamice.

Întrucît metodele de calcul enumerate sînt în mare parte aproximative, prezintă interes capitolul în care se evaluează exactitatea rezultatelor finale şi factorul de eroare pe care îl introduce fiecare din ele în tabelele de funcţii termodinamice construite prin intermediul lor.

Se tratează în continuare metodele de determinare a mărimilor termodinamice ale substanţelor în stare lichidă şi solidă din datele experimentale, făcîndu-se ca şi mai sus un studiu asupra erorilor inerente metodelor descrise. Valoroasă pentru aplicaţii este şi seria de formule semiempirice care permit exprimarea aproximativă prin ecuaţii a valorilor cuprinse în tabele.

Încheierea primei părţi a volumului I este consacrată mărimilor termochimice (căldura de formare din elemente, căldura de sublimare, energia de disociere, energia de ionizare etc.) tratînd metodele experimentale de determinare a acestora, precum şi metodele aproximative de calcul ale lor din alte mărimi.

Calculul propriu-zis al tabelelor de funcţii termodinamice pentru elemente şi compuşi este cuprins în cea de-a doua parte a volumului I. Pentru fiecare element sau grup de compuşi sînt stabilite constantele moleculare de bază iar apoi calculate cu ajutorul lor funcţiile termodinamice şi mărimile termodinamice. Majoritatea compuşilor cărora li se calculează funcţiile termodinamice sînt în stare gazoasă. Se tratează însă pentru un număr de substanţe şi valorile caracteristice stării lichide şi solide. Enumerăm elementele şi tipurile de compuşi luaţi în consideraţie: oxigenul; hidrogenul şi izotopii săi; compuşi ai hidrogenului (şi izotopilor săi) cu oxigenul; fluorul şi compuşii săi cu oxigenul; clorul şi compuşii săi cu oxigenul şi fluorul; bromul şi compuşii săi cu oxigenul, fluorul şi clorul; iodul şi compuşii săi cu oxigenul, fluorul, clorul, bromul; compuşii hidrogenului şi izotopilor săi cu halogenii; sulful şi compuşii săi; azotul şi compuşii săi; fosforul şi compuşii săi; carbonul şi compuşii săi cu oxigenul; metanul şi compuşii săi de substituţie halogenaţi (de tip $CX_4$, $CX_3Y$, $CX_2Y_2$, $CX_2YZ$, $CXYZV$); etilenul şi compuşii săi de substituţie cu fluorul şi clorul (de tip: $C_2X_4$, $C_2X_2Y_2$, $C_2X_3Y$, $C_2X_2YZ$); acetilena şi derivaţii săi de substituţie cu fluorul; radicalii liberi cei mai simpli ai hidrocarburilor şi compuşilor lor de substituţie cu fluorul şi clorul; compuşii carbonului cu S, N, P; siliciul şi compuşii săi (inclusiv stările solidă şi lichidă ale Si, $SiO_2$, SiC); borul şi compuşii săi (inclusiv stările solidă şi lichidă ale B, $B_2O_3$, BN); aluminiul şi compuşii săi

(inclusiv stările solidă şi lichidă ale Al, $Al_2O_3$, $AlF_3$, $AlCl_3$, AlN); beriliul şi compuşii săi (stările solidă şi lichidă ale Be, BeO, $BeF_2$, $BeCl_2$; magneziul şi compuşii săi (stările solidă şi lichidă la Mg, MgO, $MgFe_2$, $MgCl_2$); calciul, stronţiul, bariul şi oxizii lor (stările solidă şi lichidă ale Ca, CaO, Sr, SrO, Ba, BaO); litiul şi compuşii săi (stările solidă şi lichidă ale Li, $Li_2O$, LiH, LiOH, LiF, LiCl); metalele alcaline şi compuşii sodiului şi potasiului cu clorul şi fluorul (stările solidă şi lichidă pentru Na, NaF, K, KF, KCl, Rb, Cs); zirconiul, plumbul, mercurul şi compuşii lor (stările solidă şi lichidă pentru Zr, $ZrO_2$, Pb, PbO, $PbF_2$); gazele inerte. De un deosebit interes este capitolul consacrat termodinamicii gazului electronic, care încheie secţiunea de calcule inclusă în volumul I.

Anexa, care constituie a treia parte a primului volum, cuprinde pe lîngă tabelele de constante fizice, constante critice şi factori de transformare pentru unităţile de măsură ale diverselor mărimi, cîteva capitole de primă importanţă ale fizicii moleculare. Sînt date astfel formulele de calcul ale momentelor principale de inerţie ale moleculelor, precum şi ideile de bază ale teoriei oscilaţiilor moleculare şi relaţiile pe baza cărora se pot calcula frecvenţele de vibraţie moleculară.

Un alt capitol se ocupă de rezultatele pe care le aduce în calculul funcţiilor termodinamice ale gazelor, luarea în considerare a funcţiilor lor moleculare. Se arată cum se pot deduce din ecuaţia de stare proprietăţile termodinamice ale amestecului de gaze reale. În această ordine de idei, este descrisă în primul rînd metoda de calcul a funcţiilor termodinamice ale gazelor reale din ecuaţia de stare cu coeficienţii de virial, insistîndu-se în continuare şi asupra metodei de determinare a acestor coeficienţi. Valorile lor pentru o serie de gaze sînt tabelate.

Volumul II al îndrumătorului conţine tabelele proprietăţilor termodinamice ale substanţelor calculate prin metodele descrise şi pe baza datelor cuprinse în primul volum.

După cum reiese din prefaţă, îndreptarul se adresează specialiştilor — cercetători şi proiectanţi — în termodinamica proceselor la temperaturi înalte. Această destinaţie este într-adevăr manifestă în cel de-al doilea volum ale cărui tabele se referă în majoritatea cazurilor la compuşi importanţi în procesele de combustie. Am adăuga însă că lucrarea reprezintă un îndreptar valoros pentru un cerc mult mai larg de cititori, întrucît rezultatele expuse şi metodele de calcul care constituie obiectul primului volum, conceput într-un spirit de deosebită claritate şi rigurozitate, au o aplicabilitate generală, interesînd pe toţi cei ce au contingenţe cu probleme de termodinamică.

*M. Someşan*

W. D. WILKINSON, *Uranium metallurgy*. Vol. II. — *Uranium corrosion and alloys* (Metalurgia uraniului. Vol. II — Coroziunea uraniului şi aliajele sale). John Wiley & Sons, New York, 1962, 750 pag.

Cartea reprezintă continuarea vastei lucrări a lui W. D. Wilkinson privind metalurgia uraniului.

În prima parte a volumului II, capitolul 7, este tratată coroziunea uraniului în mediile care intervin atît în procesele metalurgice de obţinere şi prelucrarea uraniului (aer, gaze, vapori, medii lichide), cît şi în domeniile tehnice de folosire a acestuia cu referire în special la reactoarele nucleare (coroziunea uraniului de către metalele lichide şi în bifenyl).

Aşa cum se arată în introducerea la acest capitol, autorul a căutat să schiţeze mecanismul coroziunii uraniului în mediile mai sus-amintite, sintetizînd ideile şi lucrările a numeroşi cercetători în acest domeniu (95 referinţe bibliografice).

După ce se justifică care aspecte ale coroziunii uraniului trebuie luate în considerare, autorul expune pe scurt o problemă foarte importantă pentru executarea unor încercări la coroziune cu rezultate reproductibile : pregătirea probelor şi modul de evaluare a rezultatelor. Rezultate bune se obţin printr-o şlefuire foarte fină, urmată de o decapare cu scopul de a înlătura straturile superficiale deformate sau tensionate, în soluţii folosite frecvent în tehnica metalografică, acid sulfuric 6N sau acid azotic rece 25 %, bineînţeles introducîndu-se şi factorii respectivi de corecţie privind pierderile în greutate ale uraniului în timpul acestor operaţii.

Deoarece aerul este principalul agent coroziv, prin agenţii săi principali oxigenul şi vaporii de apă, în prezentarea aspectelor coroziunii uraniului în mediile gazoase se începe cu această problemă, descriindu-se din punct de vedere calitativ produşii obţinuţi prin coroziunea uraniului metalic masiv în aer, la diferite temperaturi şi presiuni. O latură specială a acestei probleme o constituie *autoaprinderea* uraniului în aer în funcţie de starea suprafeţei, dimensiunile materialului (bare sau table), puritatea metalului şi temperatură.

Urmează apoi prezentarea coroziunii uraniului în azot, oxid şi bioxid de carbon, gaze care se găsesc în atmosferă. Foarte pe scurt se descrie coroziunea uraniului de către clorurile de natură organică (cloroform, tetraclorură de carbon, tricloretilenă), care poate avea un caracter exploziv atunci cînd este vorba de un uraniu sub formă de pulbere în prezenţa de hidrură de uraniu sau acid clorhidric, apoi în continuare despre acţiunea halogenilor şi a sulfului.

Uraniul reacţionează puternic cu hidrogenul în special la temperaturi aproape de 225°C — viteza de reacţie aproximativ 0,2—0,3 cm/oră — după care descreşte şi devine zero cînd presiunea de disociere devine egală cu presiunea externă de hidrogen (~432°C) ; viteza de reacţie cu hidrogenul depinde însă de gradul de oxidare al suprafeţei uraniului. Se prezintă date asupra adsorbţiei şi absorbţiei hidrogenului în uraniu.

După descrierea calitativă a proceselor de coroziune a uraniului în mediile gazoase arătate, autorul adînceşte mecanismul coroziunii în gaze, reacţia tipică fiind cea a uraniului cu oxigenul, agentul cel mai agresiv în comparaţie cu $N_2$, CO şi $CO_2$.

Prezenţa umezelei în gaze complică comportarea şi teoria coroziunii uraniului în gaze, însă permite a se face legătura cu mecanismul coroziunii în mediile apoase, care este tratat pe larg într-un subcapitol aparte, la fel ca şi acţiunea vaporilor umezi sau uscaţi. Expunerea succintă a coroziunii uraniului în heliu şi argon permite totuşi să se întrevadă aspectele practice ale manipulării şi păstrării uraniului. Reţine atenţia problema măririi rezistenţei la coroziune a uraniului faţă de apă fierbinte şi vapori prin depunerea electrolitică de nichel, urmată de tratament termic în vid la 676—732°C sau depunere de vapori metalici de zirconiu sau de crom.

În încheierea capitolului se dau cîteva date privind coroziunea uraniului în metale lichide (topite) — sodiu, litiu, plumb, bismut, plumb-bismut şi galiu precum şi în bifenyl folosit ca agent de răcire sau moderator în unele reactoare nucleare.

Capitolul 8, dedicat „Aliajelor de uraniu" cuprinde un vast material experimental şi teoretic, autorul folosind o bogată documentaţie (426 referinţe bibliografice). Aliajele de uraniu au căpătat o deosebită importanţă, în special cele care datorită compoziţiei permit obţinerea unei stabilităţi termice la iradiere şi la coroziune mult mai ridicate.

Desigur prezintă interes şi aliajele de compoziţie neintenţionată, accidentală, ca urmare a reacţiei uraniului cu instrumentele, matriţele calde, învelişurile elementelor de combustie etc.

Alierea este folosită deseori pentru a stabiliza structura gamma cu scopul menţinerii unor proprietăţi ameliorate ale soluţiei solide de legătură. Aliajele cu conţinut redus de uraniu, în care elementul de aliere constituie structura de bază, pot fi uşor legate de un înveliş cu proprietăţi similare (cazul aluminiului).

Alte scopuri urmărite prin elaborarea aliajelor de uraniu pot fi acelea de a utiliza compoziții eutectice cu punct coborît de topire, ceea ce permite o utilizare mai ușoară a aliajelor lichide ca combustibili în reactoarele omogene.

Sistemele de aliaje ale uraniului cele mai des folosite sînt următoarele :

1. sistemele de aliaje parțial solubile sau insolubile în stare solidă, fără compuși definiți ;
2. sistemele uraniu-nemetale ;
3. sistemele de aliaje parțial solubile în stare solidă cu compuși intermetalici ;
4. sistemele de aliaje solubile în stare solidă cu un domeniu gamma foarte larg.

După ce se expun considerațiile generale asupra preparării și fabricării aliajelor, efectelor alierii asupra proprietăților fizice și mecanice, considerații termodinamice, problemele de coroziune și iradiere a aliajelor de uraniu etc., se analizează în detaliu sistemele de aliaje mai sus-menționate.

Principalele sisteme de aliaje parțial solubile sau insolubile în stare solidă fără compuși intermetalici sînt : U—Cr, U—W, U—Ta, U—Th, U—V, U—Mg, U—Ag și U—Lantanide. Aliajele din aceste sisteme nu prezintă interes decît în măsura în care există o solubilitate substanțială. Totuși, elementele care sînt aproape complet nemiscibile pot prezenta o valoare pentru că pot fi folosite în anumite scopuri : extractanți metalici lichizi (Mg, Ag), fluxuri reducătoare și reducători nealiabili (Ca), răcitori necorozivi (Na), agitatori rezistenți la coroziune și conteinere pentru uraniu topit (W, Ta, Y).

Aliajele U—Cr, și U—V se caracterizează prin formarea de eutectice care se topesc la temperaturi relativ joase. Singura structură omogenă este cea a uraniului $\alpha$ sau a elementului de aliere la celălalt capăt al diagramei, însă fazele mixte de compoziție hipereutectică sînt uneori mai ductile la temperatura ordinară.

Sistemele de aliaje uraniu-nemetale (uraniu-hidrogen, uraniu-carbon, uraniu-oxigen, uraniu-sulf), cuprind un domeniu larg de aliaje de la soluții solide de interstiție pînă la compuși puri cum sînt oxizii uraniului.

De un interes practic se bucură sistemele uraniului cu carbonul, azotul, sulful și oxigenul compușii respectivi care apar în aceste sisteme, putînd fi folosiți drept combustibil nuclear, în timp ce hidrura de uraniu este folosită în special ca o sursă de pulbere de uraniu. Mult mai vast este materialul prezentat despre sistemele de aliaje ale uraniului parțial solubile în stare solidă în care se formează compuși intermetalici. Elementele de aliere sînt numeroase : Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Pt, Sb, Si, Sn, Zn.

Aliajele de uraniu din aceste sisteme cel mai des folosite sînt cele slab aliate, care se pot elabora și supune tratamentelor termice, ca și cele înalt aliate, în care elementul de aliere constituie materialul de bază și determină proprietățile.

Compușii și compozițiile intermediare nu se elaborează, dar pot fi eventual folosiți în combustiile de tip dispersie.

Cei mai mulți compuși pot fi folosiți însă în metalurgia pulberilor. Studiile asupra compușilor care se formează în aceste sisteme de tip $UX_2$, $UX_3$, $U_6X$ și $UX$ au adus însă unele elemente noi și precizări în fizica corpului solid a uraniului.

În ultimul capitol sînt tratate pe larg problemele legate de sistemele de aliaje cele ma importante : aliajele solubile în stare solidă cu un domeniu gamma foarte larg. Aceste aliaje prezintă un interes considerabil pentru tehnologia elementelor de combustie din reactor, deoarece prezintă o rezistență înaltă la temperaturi ridicate, o rezistență bună la schimbările dimensionale cu temperatura și în general la iradiere. Prezintă de asemenea o rezistență bună la coroziune în medii apoase.

Toate elementele de aliere din aceste sisteme tind să formeze cel puțin o fază nouă intermediară cu uraniu (faza delta) cu caracter metalic slab, mai mult sau mai puțin ordonată (depinzînd de aliaj, compoziție, temperatură) și uneori de o stabilitate îndoielnică.

Sistemele importante de aliaje sînt : U—Mo, U—Nb, U—Ti, U—Zr, U—Rh, U—Hf, U—Ru, U—Pa, U—Fissium, U—Pu, U—Re.

Volumul se încheie cu patru anexe cuprinzînd date termodinamice pentru unele reacții de oxidare și coroziune a uraniului, reactivii de atac metalografici pentru aliajele de uraniu, date cristalografice pentru compușii binari ai uraniului și diagramele de echilibru pentru aliajele binare.

Lucrarea lui W. D. Wilkinson este elaborată cu deosebită îngrijire, autorul folosind un bogat material grafic reprezentativ (118 tabele și 275 figuri, în afară de cele conținute în anexe).

Problemele tratate în acest volum, în special cele de metalurgie fizică a uraniului, trebuie să rețină atenția specialiștilor din domeniul tehnicii nucleare din țara noastră, în special a metalurgiștilor.

*St. Zămîrcă*

P. ADENIS și P. BLANCHARD. *Fragilité et fragillisation des métaux et alliages* (Fragilitatea și fragilizarea metalelor și aliajelor) Dunod, Paris, 1963., 207 p.

În ultimii 20 de ani, fenomenele de fragilitate și fragilizare a metalelor și aliajelor au constituit subiectul a numeroase cercetări în diverse laboratoare din lume. Era și firesc acest lucru deoarece progresul tehnic reclamă ameliorarea calităților materialelor metalice existente și elaborarea de noi aliaje rezistente la condiții din ce în ce mai severe, de la temperaturi ridicate pînă la temperaturile cele mai joase folosite în industria chimică, aeronautică etc.

În literatura de specialitate acestor probleme le-au fost consacrate numeroase articole cu un conținut practic sau teoretic. Autorii cărții de față, ei înșăși preocupați de multă vreme de fenomenele de fragilitate și rezistența materialelor metalice în condiții speciale, au încercat să prezinte un ansamblu modern și cît mai complet asupra diverselor aspecte ale fragilității metalelor și aliajelor. Îmbinînd armonios aspectele practice cu cele teoretice ale fenomenelor, în explicarea cărora au ales calea interpretării „cea mai probabilă", autorii reușesc să prezinte o carte cu un conținut coerent și plăcut de urmărit.

Înainte de a expune conținutul acestei cărți, este bine să precizăm punctul de vedere al autorilor asupra definiției expresiilor de „fragilitate" și „fragilizare".

Prin fragilitate se înțelege ruperea unui material metalic (ductil sau casant) în anumite condiții de lucru. De exemplu : un oțel martensitic cu rezistență înaltă la temperatura obișnuită, este fragil la temperaturi coborîte.

Fragilizarea este definită de autori ca fiind starea unui material metalic ca urmare a unor tratamente termice, chimice, mecanice care diminuează capacitatea de deformare a acestuia în condițiile date, sau în sensul mai larg, fragilizarea denotă scăderea ductilității și rezilienței care rezultă în urma modificării condițiilor de încercare ale unui metal dat.

Volumul cuprinde 5 capitole. Primele două sînt consacrate descrierii diferitelor tipuri de fragilizare.

În capitolul I se tratează despre „Fragilitatea cauzată de constituenții interstițiali și fragilitatea intercristalină". Se remarcă descrierea interesantă a fragilității la albastru (200°C) a oțelurilor moi, condițiile de apariție și influența elementelor de substituție în suprimarea acestei fragilități (Mn, Cr, W, Mo, V, Ti). Explicația teoretică dată de autori se bazează pe mecanismul lui Cottrell de blocare a dislocațiilor de către norii interstițiali de C și N.

Acest tip de fragilitate este caracteristic şi pentru titan între 300 şi 500°C.

De o manieră asemănătoare este tratată problema fragilităţii datorită hidrogenului, autorii folosind atît experienţa lor proprie în acest domeniu, cît şi numeroase date din literatura de specialitate.

După ce se analizează pe scurt cauzele prezenţei hidrogenului în metale, de la elaborare şi pînă la cadmiere şi cromare, se clasifică diferitele moduri de fragilizare : fragilizarea cuprului, datorită combinării hidrogenului cu impurităţile din metal ($O_2$), fragilitatea datorită formării de hidruri cu metalele (cazul uraniului, zirconiului şi al aliajelor de titan cu structură $\alpha$), şi fragilizarea metalelor datorită hidrogenului în soluţie (cazul decapării şi cadmierii oţelurilor dure şi al aliajelor de titan cu structură $\beta$ sau $\alpha - \beta$).

În continuare se prezintă influenţa diverşilor factori asupra fragilizării datorită hidrogenului : influenţa concentraţiei de hidrogen, a compoziţiei şi a structurii metalului şi a tratamentelor termice, încheind cu căile de remediere a acestui fenomen nedorit.

Foarte pe scurt se expune tipul de fragilitate intergranulară care se caracterizează prin aceea că ruptura se propagă de-a lungul limitelor grăunţilor, fără o deformare plastică anterioară. Fragilitatea intergranulară apare atunci cînd compoziţia metalului se modifică în vecinătatea limitelor grăunţilor, cu sau fără precipitarea de impurităţi sau a unui nou constituient. Primul caz este tipic pentru oţelurile inoxidabile la care se precipită carburi de crom şi fier, $Cr_{23}C_6$ sau $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Nichelul tehnic şi fierul sînt susceptibili la cel de-al doilea mod de fragilizare în urma răcirii lente de la temperaturi de peste 1 000°C, fenomen atribuit conţinutului de oxigen.

În capitolul II sînt tratate problemele de fragilitate a oţelurilor la temperaturi joase şi la revenire, un subcapitol aparte fiind dedicat problemei fragilităţii oţelurilor inoxidabile. Fragilitatea oţelurilor la temperaturi joase este controlată de temperatura de tranziţie, temperatură la care se produce intersecţia curbelor de variaţie cu temperatura corespunzătoare limitei de elasticitate şi sarcinii de rupere. Temperatura de tranziţie evident depinde şi de alţi factori : natura metalului, compoziţia sa chimică, aspectul micrografic, viteza de deformare etc. şi ca atare determinarea ei în practică este dificilă.

Problema fragilităţii de revenire deşi este tratată mult prea succint, dacă se ţine seama de numeroasele lucrări publicate în literatura de specialitate, poate fi totuşi urmărită în ansamblul condiţiilor care o generează (timp, temperatură, compoziţia aliajului, influenţa adaosurilor de elemente metaloidice şi metalice).

Explicaţia teoretică a fenomenului nu este însă suficient de clară. Dintre toate teoriile asupra fragilităţii de revenire reţin atenţia următoarele ipoteze :

Ipoteza precipitării de carburi la limitele grăunţilor, bazată pe studiile asupra frecării interne, care arată o energie de activare mai mică pentru carbon (aproximativ 40 000 cal/mol) în comparaţie cu elementele de substituţie (75 000 cal/mol) ; acestei ipoteze i se aduc obiecţii în sensul că nici un precipitat de carburi nu a putut fi evidenţiat cu ajutorul microscopului electronic şi nici prin metoda autoradiografiei.

Ipoteza de dată recentă a lui Kaddou şi Rosenthal, care aduce un argument analizat anterior pentru cazul fragilităţii la albastru — interreacţia dintre carbon şi dislocaţii — nu este pe deplin convingătoare.

Despre fragilitatea de revenire a martensitei, fragilitate care apare între 200 şi 400°C şi depinde de durata de revenire, se arată, ţinînd seama în special de lucrările lui Troiano şi ale colaboratorilor săi, de studiile lui Cohen şi cele ale lui Kurdiumov şi Lissak, că fenomenul se datoreşte precipitărilor fine de cementită sub formă de plachete. Fragilitatea de revenire a martensitei poate fi evitată în special prin tratamente termice care să asigure oţelului o structură 100% beninitică.

Fragilizarea oţelurilor inoxidabile este analizată pe scurt :

— fragilitatea oţelurilor cu structură feritică cu conţinut ridicat de crom şi a unor oţeluri austenitice (oţel 25 %Cr—20 %Ni în particular) datorită formării fazei sigma ;

— fragilizarea oţelurilor inoxidabile feritice (15—20 %Cr) care apare la încălzirea în jurul temperaturii de 475°C, datorită unor fenomene de precipitare neelucidate încă, dar se pare strîns legate de precipitarea fazei sigma, cu toate că temperatura este inferioară celei la care precipită această fază, fapt confirmat şi de studiile cu raze X ;

— fragilizarea oţelurilor datorită precipitării carburilor complexe (Cr, $Fe)_{23}C_6$ sau de $Cr_{23}C_6$, în intervalul de temperatură 400—900°C, fenomen care poate fi evitat sau remediat prin tratamente termice (călire), ecruisare şi recoacere, scăderea conţinutului de carbon, structură bifazică ($\gamma + 10 - 20$ % ferită $\delta$) şi, cel mai eficace, prin adaose de elemente stabilizante (Ti, Nb, Nb + Ta), care blochează carbonul la temperaturi ridicate sub forma unor carburi stabile sub 1 100°C şi distribuite uniform în masa metalică.

În capitolul III, intitulat „Studiul teoretic al fragilităţii" autorii caută să analizeze mai profund problemele de fragilitate şi fragilizare ale căror caractere principale au fost expuse în capitolele anterioare.

Astfel se trec în revistă teoriile cele mai moderne asupra ruperii fragile a metalelor şi aliajelor, fiind expusă mai pe larg teoria lui Cottrell asupra germinării microfisurilor în structurile metalice cubic centrate (cub cu volum centrat). Concluziile arată că teoriile asupra ruperii fragile nu sînt încă complete, dar lucrurile oarecum s-au precizat, fenomenul fiind împărţit în trei faze :

1) germinarea de microfisuri de dimensiuni de acelaşi ordin de mărime cu parametrul reţelei cristaline;

2) creşterea acestor microfisuri la dimensiuni suficiente pentru a da posibilitate realizării fazei 3 ;

3) dezvoltarea rapidă a fisurii.

Mai departe se reia problema fragilizării datorită hidrogenului. Teoriile asupra fragilizării datorită hidrogenului pot fi divizate în trei grupe. Prima acordă o importanţă deosebită presiunilor puternice create de hidrogenul format în lacunele şi cavităţile din metal. A doua este legată de influenţa hidrogenului asupra energiei de suprafaţă a metalului (în special teoria lui Petch şi Stables). În sfîrşit a treia atribuie fragilizarea datorită hidrogenului în soluţie (teoria şcolii lui Troiano). Se pare că dintre cele două stări ale hidrogenului în oţel, starea de soluţie în reţea este cea periculoasă.

În capitolul IV se analizează „factorii fragilizanţi de natură mecanică". Un mare număr de ruperi fragile nu se datoresc naturii metalului ci proiectării şi execuţiei defectuoase a pieselor. Factorii fragilizanţi analizaţi sînt de fapt cei care acţionează şi în fenomenele de oboseală : concentratorii de tensiuni, efectul de crestătură, triaxialitatea ridicată a tensiunilor, tensiunile reziduale.

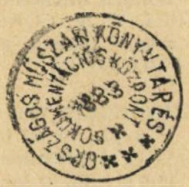
Metodele de studiu ale fragilităţii sînt numai formulate fără a se intra în detaliu, deoarece cele mai multe sînt metode de încercări mecanice clasice (Cap. V).

Principalele metode de încercări mecanice sînt : încercarea la tracţiune (măsurarea alungirii şi gîtuirii, parametrii care caracterizează ductilitatea), duritate, încercare la şoc, încercări pe epruvete crestate, încercări de coroziune sub tensiune. Examinarea rupturilor, care include studiul propagării rupturilor, examenul suprafeţelor vizual sau la microscopul optic sau electronic, poate permite de a se face legătură între diverşi factori metalurgici, mecanici care acţionează asupra fragilităţii metalelor.

Autorii încheie cu concluzii asupra problemelor de fragilitate și fragilizare a oțelurilor.

Cartea lui P. Adenis și P. Blanchard este foarte utilă inginerilor metalurgiști și mecanici care au de rezolvat probleme practice în care intervin fenomene de fragilitate și fragilizarea materialelor metalice. Cercetătorii științifici preocupați de astfel de probleme pot urmări stadiul actual de interpretare teoretică a fenomenelor de fragilitate și fragilizarea metalelor, sistematizarea ideilor și teoriilor făcută de către autori reprezentînd un material prețios.

*St. Zămîrcă*


MŰSZAKI KÖNYVTÁR

## LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomene fizice şi metalurgice, la sudarea cu arcul electric a oţelurilor,** 219 p., 12,10 lei.

VASILE MARCU, **Metalizarea prin pulverizare,** 340 p., 21 lei.

R. OROVEANU, **Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene,** 329 p., 16,30 lei.

A. CALUŞARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă,** 320 p. + + 3 pl., 21,40 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subţiri elastice,** 386 p., 16,80 lei.

* * * **Tehnica nucleară în sprijinul producţiei,** 253 p. + 1 pl., 14,30 lei.

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA şi O. BIŢĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul, proiectare, ungere),** 436 p., 23,70 lei.

P. P. TEODORESCU, **Probleme plane în teoria elasticităţii,** 996 p. + 6 pl., 42,80 lei.

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor,** 200 p., + 4 pl., 16,40 lei.

M. SOARE, **Application des équations aux différences finies au calcul des coques,** 460 p., 33,30 lei.

* * * **Probleme de automatizare IV. Sesiunea asupra problemelor teoretice şi practice privitoare la automatizările industriale** (noiembrie 1961), 264 p. + 3 pl., 13,50 lei.

C. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice,** vol. III, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori,** vol. I, 142 p., 8,25 lei ; vol. II, 156 p., 8,55 lei.

A. MORARU, **Amplidina (maşina electrică amplificatoare de curent continuu cu cîmp transversal),** 328 p. + 2 pl., 14,90 lei.

113

## ERATĂ

| Pag. | rîndul | în loc de: | se va citi: | din vina: |
|---|---|---|---|---|
| 379 | 14 de jos | . . . punctate cu . . . | . . . punctate şi . . . | autorului |
| 381 | 5 „ „ | . . . perlitică . . . | . . . perlitei . . . | „ |
| 387 | 1 | . . .(т. е. в области, расположенной выше промежуточного интервала) | . . . (т. е. в высшей области промежуточного интервала) | „ |
| 387 | 4 | . . . что было указано и другими . . . | . . . как было указано другими . . . | „ |

Din

**STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE**

au apărut :

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, 4 n-re (a 6 lei);
anul V, 1960, 4 n-re (a 6 lei);
anul VI, 1961, 4 n-re (a 6 lei);
anul VII, 1962, 4 n-re (a 6 lei);
anul VIII, 1963, 3 n-re (a 6 lei).

**Numerele curente se găsesc de vînzare**

în Bucureşti :
la Librăria Academiei ;
Librăria „Mihail Eminescu" ;
Librăria Noastră nr. 17 ;
Librăria Noastră nr. 4 ;
în Cluj :
la Librăria „A. S. Puşkin" ;
în Iaşi :
la Librăria „Cartea rusă" ;
în Timişoara :
la Librăria Noastră nr. 1

precum şi la chioşcurile şi magazinele de difuzare a presei din mediul urban.
Se pot comanda şi prin poştă la librăria

CARTEA PRIN POSTĂ

Bucureşti, str. Biserica Enei nr. 16, raionul 30 Decembrie

Abonamentele se fac la oficiile poştale, agenţiile poştale, factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin întreprinderea de stat pentru comerţul exterior „Cartimex" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. „Informaţia", c. 3296

43.834

Lei 6.—